

Untersuchungen zur Geometrie der für den Transport aggressiver Lösungen und Schadgase relevanten Porensysteme in Beton

Forschungsbericht

**Dipl.-Min. F. Ehrenberg
Dr.-Ing. U. Diederichs
Prof. Dr.-Ing. F.S. Rostásy**

August 1996

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert:

Az.: Di 374/2

Antrag vom 28.03.1989

Kennwort: Geometrie der Porensysteme im Beton

Untersuchungen zur Geometrie der für den Transport aggressiver Lösungen und Schadgase relevanten Porensysteme in Beton

Forschungsbericht

Dipl.-Min. F. Ehrenberg
Dr.-Ing. U. Diederichs
Prof. Dr.-Ing. F.S. Rostásy

August 1996

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert:

Az.: Di 374/2

Antrag vom 28.03.1989

Kennwort: Geometrie der Porensysteme im Beton

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung
1.1	Allgemeines
1.2	Ziele der Arbeit
2	Theoretische Grundlagen
2.1	Struktur poröser Stoffe
2.1.1	Porosität zementgebundener Baustoffe
2.1.2	Kenngößen zur Beschreibung eines Porensystems
2.1.2.1	Porosität
2.1.2.2	Oberfläche
2.2	Ausgleichsfeuchte und Sorptionseigenschaften poröser Stoffe
2.2.1	Bindung des Wassers im Porenraum
2.2.2	Sorptionsisotherme
2.3	Transportprozesse in porösen Baustoffen
2.3.1	Kapillare Wasseraufnahme
2.3.2	Diffusion
2.3.3	Permeabilität
2.3.4	Effusion
3	Versuchsprogramm
4	Experimentelles
4.1	Probenmaterial
4.1.1	Zusammensetzung und Herstellung der Proben
4.1.1.1	Zementstein- und Mörtelproben
4.1.1.2	Betonproben
4.1.1.3	Gasbetonproben
4.1.2	Probenpräparation und Lagerung
4.2	Strukturuntersuchungen
4.2.1	Gesamtporosität durch Wasseraufnahme
4.2.2	Quecksilberporosimetrie
4.2.3	Sorption

- 4.2.3.1 Stickstoffsorption
- 4.2.3.2 Wasserdampfsorption
- 4.2.4 Bildanalyse/Mikroskopie
 - 4.2.4.1 Allgemeines
 - 4.2.4.2 Lichtmikroskopie
 - 4.2.4.2.1 Probenpräparation
 - 4.2.4.2.2 Durchführung der Messungen
 - 4.2.4.3 Elektronenmikroskopie
 - 4.2.4.4 Bildanalytische Untersuchungen
- 4.2.5 Thermogravimetrische Untersuchungen
- 4.3 Transportvorgänge
 - 4.3.1 Kapillare Wasseraufnahme
 - 4.3.2 Gaspermeabilität
 - 4.3.3 Wasserdampfdiffusion
- 5 Versuchsergebnisse
 - 5.1 Ergebnisse der Strukturuntersuchungen
 - 5.1.1 Porositätskennwerte
 - 5.1.1.1 Gesamtporosität
 - 5.1.1.2 Porenverteilung
 - 5.1.2 Oberflächenkennwerte
 - 5.1.3 Verbundenheit der Porensysteme
 - 5.1.4 Fraktaler Charakter der Porosität und der Oberfläche
 - 5.2 Ergebnisse der Untersuchungen zu den Transportvorgängen
 - 5.2.1 Kapillare Wasseraufnahme
 - 5.2.2 Wasserdampfdiffusion
 - 5.2.3 Gaspermeabilität
 - 5.3 Einfluß der Materialfeuchte auf die Strukturkennwerte
 - 5.3.1 Vorbemerkung
 - 5.3.2 Quecksilberporosimetrie an feuchten Proben
 - 5.3.2.1 Einfluß der Materialfeuchte auf die Gesamtporosität
 - 5.3.2.2 Einfluß der Materialfeuchte auf die Porenradienverteilung
 - 5.3.3 Einfluß der Materialfeuchte auf die innere Oberfläche
 - 5.3.4 Sorptionsisotherme
 - 5.3.5 Ermittlung des Hydratationsgrades der Proben

5.4	Untersuchungen zum Einfluß der Materialfeuchte auf die Transportvorgänge
5.4.1	Einfluß der Materialfeuchte auf die kapillare Wasseraufnahme
5.4.2	Einfluß der Materialfeuchte auf die Wasserdampfdiffusion
5.4.3	Einfluß der Materialfeuchte auf die Gaspermeabilität
5.5	Zusammenhang zwischen Strukturkennwerten und den Transportkoeffizienten
5.5.1	Für Transportprozeße relevante Porenbereiche
5.5.2	Korrelation zwischen Porenvolumen und kapillare Wasseraufnahme
5.5.3	Korrelation zwischen Porenvolumen und Wasserdampfdiffusion
5.5.4	Korrelation zwischen Porenvolumen und Gaspermeabilität
5.6	Beziehung zwischen unterschiedlichen Transportvorgängen
5.6.1	Wasseraufnahme und Gaspermeabilität
5.6.2	Gaspermeabilität und Wasserdampfdiffusion
5.6.3	Wasseraufnahme und Wasserdampfdiffusion
6	Zusammenfassung
7	Literaturverzeichnis
8	Anhang

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Im Zusammenhang mit Dauerhaftigkeitsfragen sind Transportvorgänge in Porensystemen im von mineralischen Baustoffen von besonderer Bedeutung /1,2,3/ .

Korrosionsvorgänge in Werkstoffen beruhen auf Austauschvorgängen zwischen den Molekülen eines Werkstoffes und den Molekülen angreifender Substanzen. Die Korrosion kann nur an der Oberfläche eines Werkstoffes angreifen. Der größte Teil der Oberfläche eines porösen Festkörpers wird durch die "innere Oberfläche", d.h. die Oberfläche des Porensystems gebildet.

Für den Ablauf von Korrosionsvorgängen in porösen Festkörpern ist von ausschlaggebender Bedeutung, inwieweit die innere Oberfläche für aggressive Lösungen und Schadgase zugänglich ist. Der Großteil der inneren Oberfläche kann von angreifenden Substanzen nur über einen Transport durch das Porensystem erreicht werden. Für den Korrosionsumfang und die Korrosionsgeschwindigkeit sind somit neben den verschiedenen Transportmechanismen vor allem die Größe und der Aufbau des Porensystems wesentliche Einflußgrößen.

1.2 Ziele der Arbeit

Im beantragten Forschungsvorhaben sollen grundlegende Informationen über den geometrischen Aufbau des Porensystems von Beton gewonnen werden. Ziel ist es, unter Verknüpfung des Aufbaus des Porensystems mit Transportmechanismen die für einen korrosiven Angriff zur Verfügung stehenden Reaktionsoberflächen abzuschätzen. Der geometrische Aufbau des Porensystems soll dabei nicht in Bezug auf die Porenform untersucht werden; vielmehr soll dabei die Verbundenheit größerer Bereiche eines Porensystems sowie die räumliche Anordnung und Verknüpfung der physikalisch unterschiedlichen Porenteilsysteme erforscht werden. Durch eine verbesserte Kenntnis über den geometrischen Aufbau der Porensysteme sollen so die Porenanteile bestimmt und in ihrer Größe abgeschätzt werden, die für

einen Transport von Lösungen und Schadgasen maßgeblich sind. Anhand ihrer Größe sollen sie daraufhin untersucht werden, welche Transportmechanismen, u. U. sich ergänzend, beteiligt sein können.

Da der Transport durch den Porenraum ganz entscheidend von dessen Füllungsgrad mit Wasser abhängig ist, sollen die Untersuchungen der Porosität einerseits an trockenen, andererseits auch an definiert feucht gelagerten Proben durchgeführt werden. Ziel dieser Untersuchungen soll sein, Informationen darüber zu erhalten, welche Porenanteile bei bestimmten Feuchtegehalten noch frei von Wasser sind und damit für bestimmte Transportmechanismen zur Verfügung stehen. Erwartet wird von den Ergebnissen des Forschungsvorhabens auch eine Aussage über die für einen Transport zur Verfügung stehenden Porenanteile sowie deren Querschnitte, örtliche Veränderungen und Abhängigkeit vom Feuchtezustand des Materials.

Hieraus ergeben sich die folgenden wesentlichen Teilaufgaben:

- Bestimmung der Porenanteile, die für den Transport von Lösungen und Schadgasen maßgeblich sind und Abschätzung ihrer Größe.
- Ermittlung der Porenanteile, die bei bestimmten Feuchtegehalten noch frei von Wasser sind und damit für bestimmte Transportmechanismen zur Verfügung stehen.
- Untersuchung der Verbundenheit größerer Bereiche eines Porensystems und der räumlichen Anordnung und Verknüpfung der physikalisch unterschiedlichen Porenteilsysteme.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Struktur poröser Stoffe

2.1.1 Porosität zementgebundener Baustoffe

Die Gebrauchseigenschaften zementgebundener Baustoffe sind im hohen Maße vom Gefüge und von der Porosität des Zementsteins abhängig. Die Porosität der Zuschläge ist normalerweise zu vernachlässigen.

Nach Größe und Entstehung unterscheidet man bei Poren im Zementstein zwischen Gelporen, Kapillarporen, Luft- und Verdichtungs-poren.

Als Gelporen bezeichnet man die Zwischenräume zwischen den Hydratationsprodukten. Das Gelporenvolumen hängt nur vom Zementgehalt und vom Hydratationsgrad ab.

Das in den Gelporen enthaltene Wasser ist vollständig durch physikalische und chemische Adsorption gebunden, so daß diese Poren zu den Transportvorgängen keinen entscheidenden Beitrag leisten.

In /4/ und /5/ wird für Gelporen ein Porenradienbereich zwischen 10^{-9} m und 10^{-8} m angegeben.

Kapillarporen entstehen durch Anmachwasser, das bei der Hydratation nicht verbraucht wird.

Das Kapillarporenvolumen, nimmt im Gegensatz zum Gelporenvolumen mit zunehmendem Hydratationsgrad ab. Außerdem hängt das Kapillarporenvolumen im starken Maß vom W/Z-Wert ab. Kapillarporen entstehen in der Regel erst bei W/Z-Werten über 0,4 und bilden ab W/Z-Werten von 0,5 - 0,55 ein interkonnektierendes Porensystem aus.

Die Kapillarporenradien liegen in einem Bereich zwischen 10^{-8} m bis 10^{-4} m.

Luft- und Verdichtungs-poren sind meist kugelförmig und haben Porenradien in einem Bereich zwischen 10^{-4} m bis 10^{-2} m.

Als Luftporen bezeichnet man Poren die gezielt durch Zugabe luftporenbildender Mittel eingebracht werden, um die Frostbeständigkeit des Betons zu erhöhen. Der Anteil an Verdichtungs-poren ist dagegen abhängig von der Konsistenz und der Verdichtung des Betons.

Im Verbundsystem Zementstein/Zuschlag bilden sich außerdem im Kontaktbereich zwischen Zuschlag und Zementstein gröbere Poren als im ungestörten Zementstein aus /6,7/. Diese Verbundzonenporosität ist neben dem W/Z-Wert und der Verdichtung auch von Art, Form und Größe der Zuschläge abhängig /7,8,9/.

Röntgendiffraktometer- und elektronenmikroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß die Zone mit erhöhter Porosität eine Dicke von 20 µm /9,10/ bis 50 µm /11/ hat. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Zuschlägen im Beton beträgt nach /10/ nur 75-100 µm. Der Anteil des ungestörten Zementsteins beträgt im Mörtel und Beton somit nur etwa 50% des vorhandenen Zementsteins.

Die verschiedenen Porenarten, die sich aufgrund ihrer Entstehung bzw. chemischen und physikalischen Natur unterscheiden, lassen sich anhand ihrer Größenbereiche nicht eindeutig voneinander abgrenzen.

2. 1. 2 Kenngrößen zur Beschreibung eines Porensystems

Zur Beschreibung poröser Systeme können bestimmte, mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden ermittelte charakteristische Kennwerte herangezogen werden. Einige wichtige Kennwerte sollen im folgenden kurz beschrieben bzw. definiert werden.

2.1.2.1 Porosität

Bei der Porosität läßt sich zwischen Gesamtporosität, offener Porosität, und geschlossener Porosität unterscheiden. Mit indirekten Methoden ist nur die offene d.h. von außen zugängliche Porosität erfaßbar, während die geschlossene Porosität nur mit direkten Methoden (Mikroskopie) untersucht werden kann.

Im Zusammenhang mit Transportvorgängen ist jedoch nur die offene Porosität von Bedeutung, deren Volumenanteil über die Wasseraufnahme unter Druck bzw. im Vakuum bestimmt wird. Für den Porenradienbereich von 3,75 nm bis 7,5 µm ist das offene Porenvolumen auch mit der Quecksilberdruckporosimetrie zu bestimmen. Die Porosität wird entweder in Volumen -% oder in mm³/g angegeben.

Neben diesen globalen Porositätskenngrößen sind für Transportvorgänge in porösen Feststoffen auch Aussagen über die Porengrößen und Porengrößenverteilung von Bedeutung.

Direkt lassen sich die Porengrößen mikroskopisch in Verbindung mit einer bildanalytischen Auswertung bestimmen. Mit Untersuchungsmethoden wie der Quecksilberporosimetrie und der Stickstoffsorption lassen sich unter der Annahme verschiedener Modelle indirekte Porengrößenparameter ermitteln.

2.1.2.2 Oberfläche

Als innere Oberfläche wird die Oberfläche aller Poren bezeichnet. Bei porösen Festkörpern wie Zementstein ist die innere Oberfläche um Größenordnungen größer als die äußere Oberfläche. Die Oberfläche pro Gramm des Feststoffes wird nach [12] als spezifische Oberfläche definiert.

Die innere Oberfläche bezogen auf das Porenvolumen wird [13] als spezifische innere Oberfläche bezeichnet.

Der Kehrwert der spezifischen inneren Oberfläche wird hydraulischer Radius genannt u.a. [5, 14].

Die innere Oberfläche wird üblicherweise durch Sorptionsmessungen bestimmt. Des weiteren kann auch mit der Quecksilberporosimetrie die Porenoberfläche ermittelt werden. Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der inneren Oberfläche ist die Röntgenkleinwinkelstreuung.

Bildanalytisch ist es möglich durch Erfassen des Umfangs der Porenschnittflächen einen der inneren Oberfläche entsprechenden Kennwert zu ermitteln. Naturgemäß sind die Kennwerte verfahrensabhängig.

2.2 Ausgleichsfeuchte und Sorptionseigenschaften poröser Stoffe

Bei einer gegebenen Umgebungsfeuchte nimmt ein poröser Stoff eine charakteristische Menge Wasser auf. Die Wasseraufnahme erfolgt durch Anlagerung

von Wassermolekülen an die innere Oberfläche des Feststoffes. Dieser Vorgang wird als Adsorption bezeichnet und ist im allgemeinen reversibel. Die Wassermenge, die ein poröser Feststoff im Gleichgewichtszustand an seine innere Oberfläche gebunden hat, wird als Ausgleichsfeuchte bezeichnet.

2.2.1 Bindung des Wassers im Porenraum

Auf das Wasser im Porenraum poröser Festkörper sind Adsorptionskräfte der Porenwandungen und Oberflächenkräfte (Meniskuskräfte) des Wassers selbst physikalisch wirksam. Die Adsorptionskräfte (van der Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen) führen zu einer Anlagerung der Wassermoleküle an die Porenwandungen. Je nach der Sorbatkonzentration im Porenraum (Wasserdampfpartialdruck) ist diese Belegung "mono-" bzw. "multimolekular". Die Stärke dieser Bindungen ist von der Entfernung von der Porenwandung abhängig und nimmt mit zunehmender Abstand ab [15/.

Die statistische Dicke der adsorbierten Wasserschicht ist nach [16/ nur von der relativen Feuchte abhängig. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$t(p/p_0) = K_1 + K_2 (-\ln(p/p_0))$$

mit:

$t(p/p_0)$ = statistische Dicke der Sorbatschicht bei einem gegebenen relativen Dampfdruck (p/p_0) [Å]

$$K_1 = 3,85$$

$$K_2 = -1,89$$

Die adsorbierte Wassermenge bei einer bestimmten rel. Feuchte ist damit nur von der Gesamtoberfläche des Festkörpers abhängig.

In Bild 1 ist die Abhängigkeit der statistischen Dicke der adsorbierten Wasserschicht von der relativen Feuchte grafisch dargestellt.

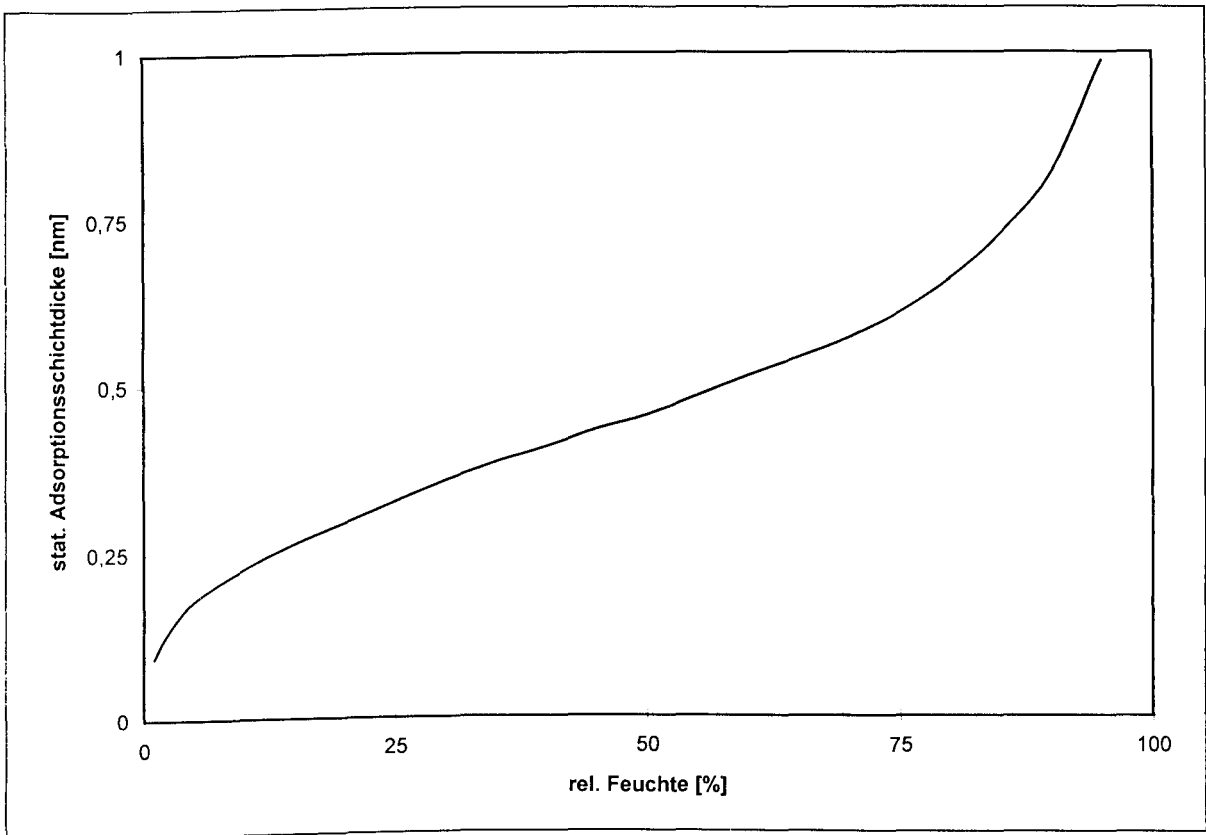


Bild 1: Statistische Dicke der adsorbierten Wasserschicht in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte/16/.

Nach /17/ besitzen Wasserfilme auf Festkörperoberflächen bis zu einer Reichweite von 10 nm eine geordnete Struktur. Erst bei Entfernungen > 10 nm von der Festkörperoberfläche verhält sich Wasser in den Poren wie normales Wasser.

Im Bereich der Wasserfilme mit geordneter Struktur ist die Beweglichkeit der Wassermoleküle senkrecht zur Oberfläche relativ gering, parallel zur Oberfläche jedoch sehr hoch.

2.2.2 Sorptionsisotherme

Der Zusammenhang zwischen der im porösen Feststoff physikalisch angelagerten Wassermenge und der relativen Luftfeuchte wird bei isothermen Verhältnissen durch die Sorptionsisotherme charakterisiert.

Die Sorptionsisotherme kann vereinfachend durch zwei grundlegenden Gleichungen, beschrieben werden: Die BET-Gleichung und die Kelvin-Gleichung. Dabei beschreibt die BET-Gleichung den durch Adsorption aufgenommenen Wassergehalt und die Kelvin-Gleichung den durch Kapillarkondensation aufgenommenen Wasseranteil.

Die BET-Gleichung beschreibt die Sorption an der inneren Oberfläche eines porösen Festkörpers wie folgt

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (p/p_0)$$

mit:

p/p_0 = relativer Dampfdruck [-]

V = Volumen das bei einem relativen Dampfdruck p/p_0 adsorbiert wird [cm^3]

V_m = Volumen einer monomolekularen Adsorptionsschicht [cm^3/g]

C = BET-Konstante [-]

Die Kelvin-Gleichung beschreibt die bei höheren Feuchtigkeitsgehalten einsetzende Kapillarkondensation. Hierbei füllen sich Kapillaren mit einem bestimmten Radius r durch Sättigungsdampfdruckerniedrigung spontan mit Wasser. Für den Zusammenhang zwischen dem Radius, bei dem gerade Kondensation eintritt, und der Luftfeuchte gilt:

$$r = \frac{2\sigma V}{RT \ln (p/p_0)}$$

mit:

r = Radius [m]

σ = Oberflächenspannung des Wassers [N/m]

V = Molvolumen [m³/mol]

R = allgemeine Gaskonstante [J/kgK]

T = absolute Temperatur [K]

Bild 2 zeigt den durch die Kelvin-Gleichung gegebenen Zusammenhang zwischen dem Grenzradius für die Kondensation und der relativen Feuchte. Es ist ersichtlich, daß die Kapillarkondensation nur im Porenradiusbereich unterhalb von 100 nm eine wesentliche Rolle spielt.

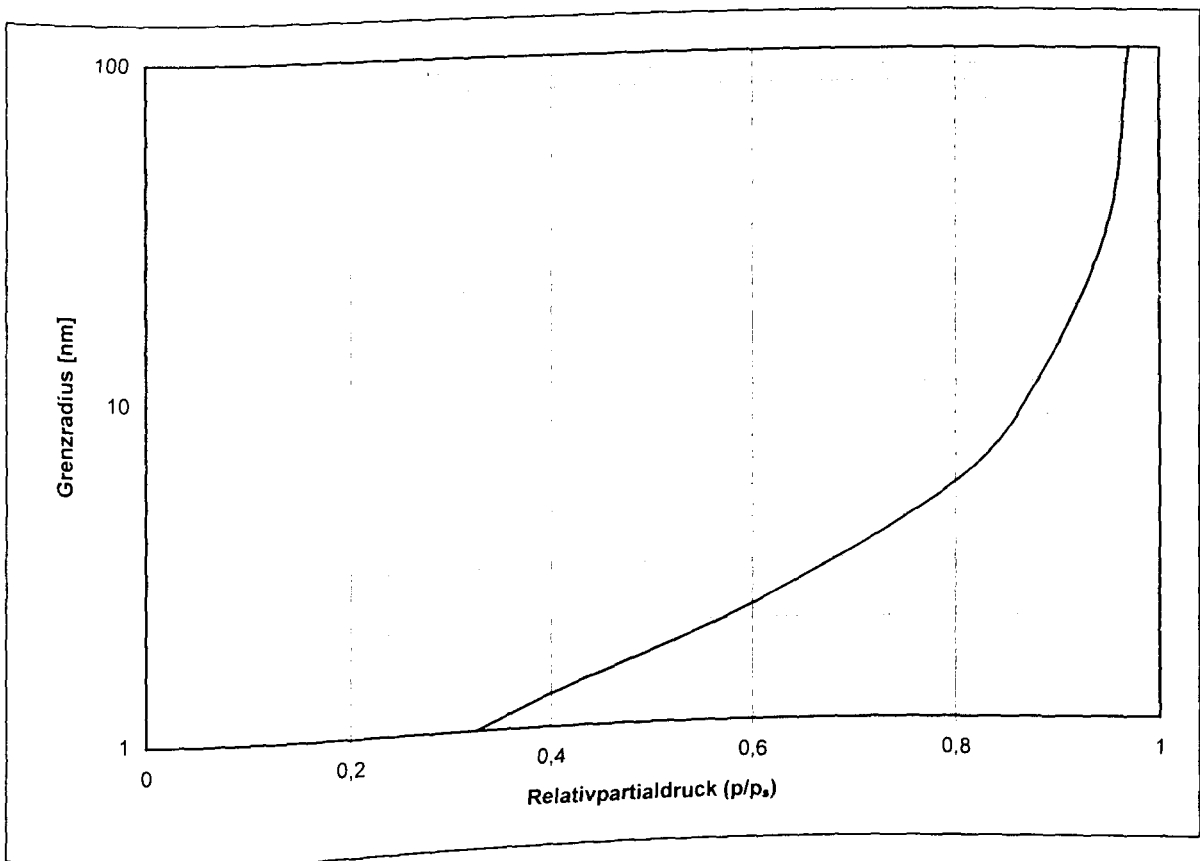


Bild 2: Kapillarkondensation in Abhängigkeit vom Porenradius und von der relativen Luftfeuchte.

Die Sorption ist ein reversibler Prozeß. Jedoch sind die Adsorptionsisotherme und die Desorptionsisotherme nicht identisch. Beide Isothermen weisen eine ausgeprägte Hysterese auf. Als Hauptursache für diese Erscheinung kann die Existenz von Porenbereichen mit großen Radien, die nur durch Poren mit kleineren Radien erreichbar sind, angesehen werden. Die großen Poren werden bei der Sorption von der angrenzenden Oberfläche der kleinen Poren her stetig gefüllt, bei der Desorption aber erst geleert, wenn der Dampfdruck niedrig genug ist, auch das in den Poren mit geringen Durchmesser kapillarkondensierte Wasser zu verdampfen.

2.3 Transportprozesse in porösen Baustoffen

Die im folgenden beschriebenen typischen Transportprozesse, die in porösen zementgebundenen Baustoffen ablaufen, lassen sich auf die folgende Grundgleichung zurückführen /18/:

$$\text{Massenstrom} = \text{Koeffizient} \times \text{Druckgradient (bzw. Konzentrationsgradient)}$$

2.3.1 Kapillare Wasseraufnahme

Kommt eine benetzende Flüssigkeit wie Wasser mit dem trockenen Porensystem eines Festkörpers in Berührung, so wird diese Flüssigkeit in die Poren des Festkörpers hineingesaugt. Es kommt zu einem Flüssigkeitstransport aufgrund der in den Kapillaren herrschenden grenzflächenenergetischen Kräfte. Der Kapillardruck ist in diesem Fall der den Transport verursachende Druckgradient. Im Fall einer benetzenden Flüssigkeit wie Wasser hat er ein negatives Vorzeichen (Kapillarzyg).

Der Transport wird dabei von der Viskosität, der Dichte und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und von der Porenstruktur und der Oberflächenenergie des Festkörpers beeinflusst.

Der Zusammenhang zwischen Kapillardruck, Porenradius, Oberflächenspannung und Kontaktwinkel ist unter der Annahme von zylindrische Poren durch das Kapillargesetz:

$$p_A = \frac{2 \sigma \cos \nu}{r}$$

mit:

- p_A = Kapillardruck [Pa]
- σ = Oberflächenspannung [N/m]
- ν = Kontaktwinkel [Grad]
- r = Porenradius [m]

gegeben.

Im Fall der kapillaren Wasseraufnahme ist der den Transportprozeß verursachende Druckgradient im Gegensatz zu Diffusion und Strömung von der Porenstruktur abhängig.

2.3.2 Diffusion

Als Diffusion wird der Transport einer Flüssigkeit eines Gases oder von Ionen aufgrund eines Partialdruckgefälles (bzw. eines Konzentrationsgefälles), welches zu einem Konzentrationsausgleich führt, bezeichnet.

Ursache für die Diffusion ist die thermische Eigenbewegung (Brown'sche Molekularbewegung) der Atome, Moleküle oder Ionen. Die statistische Wahrscheinlichkeit der Bewegungsrichtung ist dabei in alle Richtungen gleich groß. Makroskopisch ist jedoch ein gerichteter Massenstrom von Regionen hoher Konzentrationen zu Regionen niedriger Konzentrationen festzustellen.

Im Zusammenhang mit dem Feuchtetransport in einem porösen Festkörper sind folgende Diffusionsarten von Bedeutung /19/:

- Wasserdampfdiffusion
- Oberflächendiffusion

Bei der Wasserdampfdiffusion diffundieren die Wassermoleküle im Gaszustand durch die meist luftgefüllten Poren.

Die Oberflächendiffusion ist die Bewegung der Wassermoleküle, die auf der inneren und äußeren Oberfläche eine Adsorptionsschicht gebildet haben. Der gerichtete Massentransport in diesen Oberflächenfilmen folgt ebenfalls dem Wasserdampfpartialdruckgefälle, macht sich aber nur dann bemerkbar wenn die bedeckte Fläche sehr groß ist, was bei den meisten feinporigen Baustoffen der Fall ist, und wenn die Beweglichkeit der Wassermoleküle im Wasserfilm genügend groß ist, d.h., wenn die Adsorptionsschicht genügend dick ist. Das ist erst bei höheren relativen Luftfeuchten der Fall.

Die Diffusion gehorcht bei zeitunabhängigen Konzentrationsverteilungen dem 1. Fickschen Gesetz:

$$F = -D \frac{dc}{dx}$$

mit:

F = Massenstrom [kg/s]

D = Diffusionskoeffizient [m^2/s]

c = Konzentration [kg/m^3]

x = Weg [m]

Die Diffusion im nichtstationären Zustand, d. h. bei einer zeitlichen Änderung der Konzentration wie z.B. bei Trocknungsvorgängen läßt sich mit dem 2. Fickschen Gesetz

$$\frac{Zc}{Zt} = \frac{Z}{Zx} \left(D \frac{Zc}{Zx} \right)$$

beschreiben.

Das erste und das zweite Ficksche Gesetz gelten für alle Aggregatzustände /20/.

2.3.3 Permeabilität

Unter Permeation ist der Transport von Flüssigkeiten oder Gasen durch einen porösen Festkörper aufgrund eines absoluten Druckgefälles zu verstehen.

Dabei sind prinzipiell zwei Strömungsarten möglich, die laminare und die turbulente Strömung. Im Unterschied zur laminaren Strömung ist bei der turbulenten Strömung die Transportleistung nicht proportional zum Druckgefälle.

Welche der beiden Strömungsarten in einem gegebenen System vorliegt, hängt von den Eigenschaften des Fluids, der Geschwindigkeit sowie den geometrischen Abmessungen des durchströmten Querschnitts ab und wird durch die Reynoldszahl angegeben.

Die stationäre, eindimensionale, laminare Strömung durch ein poröses Material wird im allgemeinen mit der Darcyschen Filtergleichung beschrieben:

$$Q = k \frac{A \Delta p}{\eta l}$$

mit:

Q = Volumenstrom [m^3/s]

k = Permeabilitätskoeffizient [m^2]

A = Probenquerschnitt [m^2]

Δp = Druckdifferenz [Pa]

η = Viskosität [Pa s]

l = Dicke des Probekörpers in Durchströmungsrichtung [m]

Diese Gleichung gilt für Flüssigkeiten und für Gase.

Aufgrund der geringen Porenabmessungen kommt es in porösen Stoffen meist zu laminarer Strömung /21/.

Nach Hagen-Poiseuille gilt für den Spezialfall die laminare Strömung durch ein Rohr (z.B. in /22/):

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta \Delta x}$$

mit:

Q = Volumenstrom [m^3/s]

r = Kapillarradius [m]

Δx = Länge der Kapillare = Dicke des Probekörpers in Durchströmungsrichtung [m]

2.3.4 Effusion

Findet ein Molekültransport in Poren, deren Radius kleiner ist als die mittlere freie Weglänge (λ) der Moleküle, statt, so spricht man von Effusion (auch Knudsen-Strömung genannt). In diesem Bereich ist keine Unterscheidung zwischen Diffusion und Strömung, d.h. zwischen Partialdruckgefälle und Gesamtdruckgefälle mehr möglich. Die Abgrenzung zwischen Effusion und Gasdiffusion ist durch die sog. Knudsenzahl K_n

$$K_n = \lambda / 2r$$

möglich. Die Grenze ab der von Effusion gesprochen wird, liegt für Wasserdampf unter Normalbedingungen bei einem Porenradius von $r = 20 \text{ nm}$. Auf die Unterscheidung zwischen Effusion und Diffusion wird bei der Untersuchung poröser Baustoffe im allgemeinen verzichtet, da beide Transportgesetze sehr verwandt und die Massestromdichten infolge Effusion nur relativ gering sind. Außerdem ist eine experimentelle Abgrenzung der beiden Transportarten problematisch. Die Effusion wird aus den genannten Gründen als Beitrag zur Gasdiffusion gewertet.

3. Versuchsprogramm

Entsprechend den dargestellten Arbeitszielen erschien es erforderlich ausgewählte Materialien jeweils durch direkte Bestimmung der Transportkoeffizienten und Bestimmung der Porenstrukturen und Kennwerte zu charakterisieren.

Im Einzelnen sollten folgende Transportkoeffizienten bestimmt werden:

- Wasseraufnahmekoeffizient
- Wasserdampfdiffusionskoeffizient
- Gaspermeabilitätskoeffizient,

folgende Strukturuntersuchungen, bzw. Kennwertbestimmungen waren vorgesehen:

- Bestimmung der Gesamtporosität durch Wassersättigung im Vakuum
- Quecksilberporosimetrie
- Stickstoffsorption
- Bildanalyse.

Da das Vorhaben auf grundlegende Erkenntnisse über den Transport von Flüssigkeiten und Gasen in zusammengesetzten Porenstrukturen zielt, sollten in die Untersuchungen sowohl Beton und Mörtel als auch die eher modellartigen Materialien Gasbeton und reiner Zementsteinproben einbezogen werden .

Zementstein wurde als Untersuchungsmaterial aus zwei Gründen ausgewählt: Zum einen sollte die Verknüpfung von Transportmechanismen und Porenstruktur isoliert an der Komponente, die im wesentlichen für die Porosität des Betons verantwortlich ist, studiert werden. Zum anderen sollten die Ergebnisse der Porenstrukturuntersuchungen dazu dienen, durch Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen von Untersuchungen an Mörtel, die Verbundzonenporosität des Mörtels aus den Porenstrukturuntersuchungen zu isolieren.

Mörtel stellt im folgenden neben Beton das Hauptuntersuchungsmaterial dar, weil er - wie Beton - neben der Porosität der Zementsteinmatrix auch eine Verbundzonenporosität besitzt. Aufgrund der geringeren Zuschlagsgröße ist Mörtel homogener und damit insbesondere für Porositätsuntersuchungen besser geeignet als Beton.

Die Zementstein, Mörtel und Betonproben sollten mit drei W/Z-Werten (0,45; 0,55 und 0,65) hergestellt und unterschiedlich lange hydratisiert werden.

Gasbeton wurde als eine Modellschubstanz in die Untersuchungen mit aufgenommen, weil diese Substanz zwei in der Größe sehr gut unterscheidbare Porensysteme aufweist.

4. Experimentelles

4.1 Probenmaterial

4.1.1 Zusammensetzung und Herstellung der Proben

4.1.1.1 Zementstein und Mörtelproben

Als Zement wurde sowohl für die reinen Zementsteinproben als auch für die Mörtelproben ein Portlandzement PZ 35F verwendet.

Für die Mörtelproben wurde Normsand mit einem Größtkorn von 2 mm als Zuschlagsmaterial ausgewählt. Die Zementstein- und Mörtelserien wurden jeweils mit den W/Z-Werten 0,45; 0,55 und 0,65 hergestellt. Wobei je Probenserie und unterschiedlichem W/Z-Wert jeweils Proben 90 Tage lang und 7 Tage lang hydratisiert wurden.

Die genauen Mischungsverhältnisse der Mörtelproben sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Mischungsverhältnisse der Mörtelproben

Mischung	M-1	LP-1	M-2	LP-2	M-3	LP-3
Zement	PZ-35F					
Zementgehalt	450 kg/m³					
W/Z-Wert	0,45		0,55		0,65	
Größtkorn	2 mm					
Zuschlagsgehalt [kg/m³]	1632		1515		1396	
Zuschlagsart	Quarz					
Sieblinie	33					
0,08/0,5						
0,5/1						
1/2						
LP-Gehalt [ml/kg _{Zem}]	-	6	-	6	-	6

Als Schalung wurden sowohl für die Zementstein- als auch für die Mörtelproben luftdicht verschließbare Blechdosen ($\varnothing = 100 \text{ mm}$, $h = 120 \text{ mm}$) verwendet.

Um Sedimentationen zu vermeiden, wurden die Zementsteinproben, nach dem Mischen und Einfüllen in die Dosen 24 Stunden lang rotiert.

In Tabelle 4.2 sind die Frischmörtelkennwerte der Mörtelproben enthalten.

Tabelle 4.2: Frischmörtelkennwerte

Mischung	Außbreitmaß [cm]	Rohdichte [kg/dm ³]	Luftgehalt [%]
M-1	*	2,292	4,0
M-2	11,4	2,278	2,8
M-3	21,0	2,244	1,0
LP-1	10,0	2,181	6,0
LP-2	16,9	2,175	5,6
LP-3	**	2,170	1,8

*: Ausbreitmaß nicht bestimmbar (Konsistenz zu steif)

**: Ausbreitmaß nicht bestimmbar (Konsistenz zu weich)

Die Mörtelmischung M-1 wies eine so hohe Steifigkeit auf, daß eine Bestimmung der Konsistenz nicht möglich war. Die sehr steife Konsistenz ist auch die Ursache dafür daß diese Mischung trotz sorgfältiger Verdichtung einen relativ hohen Luftporengehalt besitzt.

Bei der Mischung LP-1, hat die Zugabe eines Luftporenbildners nicht zu einer so deutlichen Erhöhung des Luftporengehaltes geführt wie bei der Mischung LP-2 (W/Z-Wert = 0,55, Ausgangsmischung M-2), weil bei der Mischung LP-1 mit dem W/Z-Wert von 0,45 der Gehalt an Verdichtungs-poren infolge der besseren Verarbeitbarkeit durch Zugabe des Luftporenbildners reduziert worden ist. Bei der Mischung LP-3 mit einem W/Z-Wert = 0,65 wurde durch die Zugabe des

Luftporenbildners nur eine sehr geringe Zunahme des Luftporengehaltes gegenüber der Ausgangsmischung M-3 erreicht. Offenbar wurde infolge der sehr weichen Konsistenz der Ausgangsmischung ein Teil der gebildeten Luftporen beim verdichten wieder ausgetrieben.

Sowohl die Zementstein als auch die Mörtelproben verblieben bis zur weiteren Präperation der einzelnen Proben bzw. bis zum Abschluß der vorgesehenen Hydratationsdauer (7 bzw. 90 Tage) luftdicht in der Schalung.

4.1.1.2 **Betonproben**

Für die Betonproben wurde ebenfalls Portlandzement PZ-35F als Bindemittel ausgewählt. Als Zuschlag wurde reiner Quarzkies mit einem Größtkorn von 16 mm verwendet. Die Mischungsverhältnisse der Betone sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben.

Tabelle 4.3: Mischungsverhältnisse der Betonproben

Mischung	B-1	B-2	B-3
Zement	PZ-35F		
Zementgehalt [kg/m³]	350	310	278
W/Z-Wert	0,45	0,55	0,65
Größtkorn	16 mm		
Zuschlagsgehalt	1859 kg/m³		
Zuschlagsart	Quarz		
Sieblinie			
0/1	18,2		
0/2	23,2		
2/4	17,8		
4/8	16,2		
8/16	24,6		

Die ermittelten Frischbetoneigenschaften, sowie die Rohdichte und die Druckfestigkeiten der Betone sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

Hergestellt wurden Betonkörper mit den Kantenlängen 30x25x50 cm. Die Verdichtung erfolgte mittels Innenrüttler. Nach dem Entschalen im Alter von 2 Tagen wurden die Betonkörper 7 Tage bzw. 90 Tage mit PVC-Planen versiegelt und bei 20 °C gelagert. Aus den Quadern wurden dann Zylinder mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Höhe von 30 cm ausgebohrt und anschließend in die verschiedenen Probengrößen zersägt.

Tabelle 4.4 : Frisch- und Festbetonkennwerte

Mischung	B-1	B-2	B-3
Ausbreitmaß [cm]	39	46	52
Frischmörtel- rohdichte [kg/dm ³]	2,36	2,39	2,37
Luftgehalt [%]	2,2	1,5	1,5
Rohdichte (28d) [kg/dm ³]	2,348	2,378	2,363
Druckfestigkeit (28d) [N/mm ²]	61,0	44,1	38,6

4.1.1.3 Gasbetonproben

Die Gasbetonproben wurden aus einem handelsüblichen Block mit den Kantenlängen 50 x 20 x 25 cm entnommen. Dazu wurden zunächst Zylinder ausgebohrt die dann in die entsprechenden Probengrößen zersägt wurden.

4.1.2 Probenpräparation und Lagerung

Die Probenpräparation erfolgte entsprechend Bild 3. Im Anschluß daran wurden die Proben für 72 Stunden in einer Vakuumtrocknungsanlage (Typ Lyovac GT 2 der Firma Leybold) bei einem Druck von 10^{-2} bar getrocknet, um die Hydratation zu stoppen. Diese Art der Trocknung wurde gewählt, weil hierbei die Struktur des Zementsteins nur wenig geändert wird und Reißbildungen, wie sie durch Trocknung bei 105°C oder bei 60°C /23/ auftreten können, in der Regel ausbleiben.

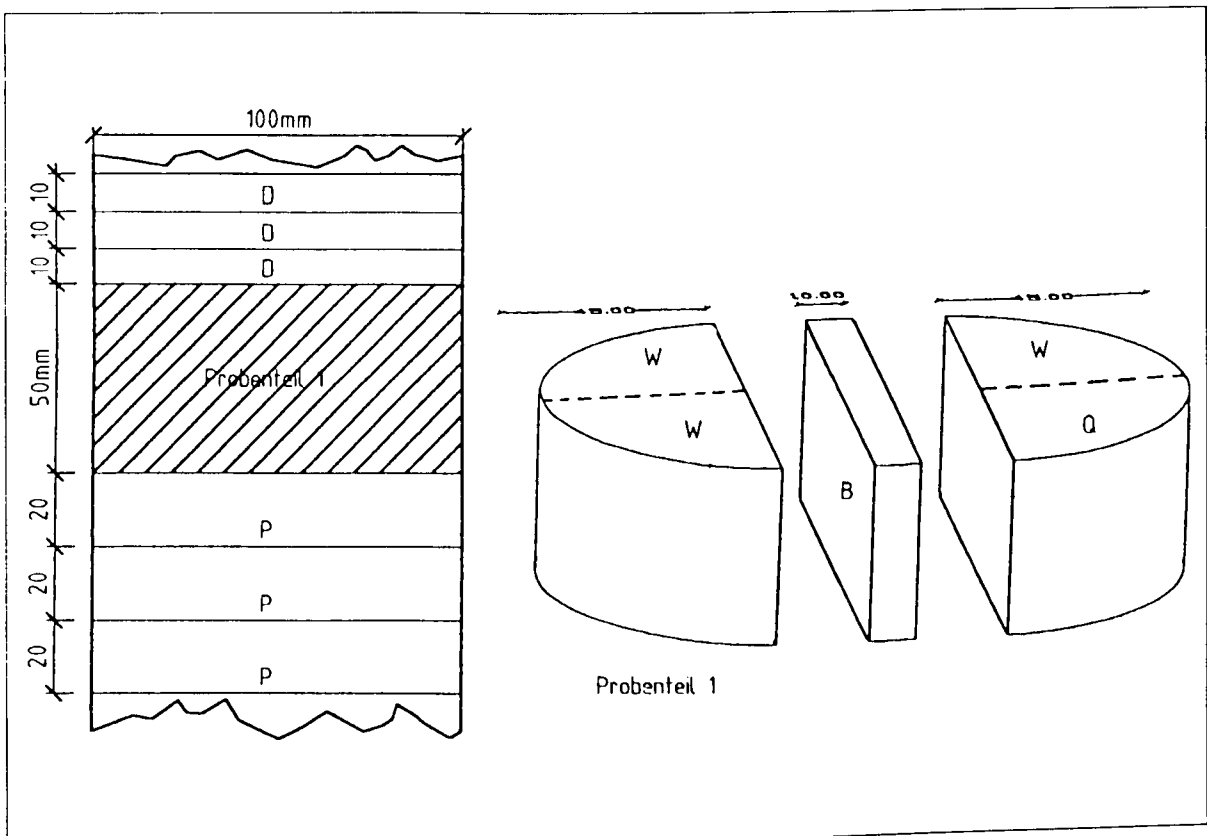


Bild 3: Skizze zur Präparation der Proben für die einzelnen Untersuchungen

D : Proben für die Wasserdampfdiffusion

P : Proben für die Gaspermeabilität

Q : Probe für die Quecksilberporosimetrie

W : Proben für die Wasseraufnahme

B : Probe für die Herstellung der Dünn- und Anschliffe für die
Mikroskopie

Die getrockneten Proben wurden dann über gesättigten Salzlösungen bei verschiedenen Feuchten gelagert. Dabei wurden solche Salzlösungen verwendet, bei denen die sich einstellende rel. Luftfeuchte möglichst wenig von der Temperatur abhängig ist. Die Lagerung erfolgte in großen Exsikkatoren bei den in Tabelle 4.5 aufgeführten Klimaten bis zur Gleichgewichtseinstellung. Der CO_2 -Zutritt aus der Atmosphäre war während der Lagerung weitgehend ausgeschlossen.

Tabelle 4.5: Verwendete Salzlösungen und die sich einstellenden Luftfeuchten (nach DIN 50008 /24/).

gesättigte Lösung	rel. Feuchte (%)
Silicagel	0-3
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	34
NaNO_2	66
NaCl	76
K_2SO_4	97

Nach Erreichen der Ausgleichsfeuchten, d.h. nach 3-6 monatiger Lagerung, wurden dann an den Proben die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

4.2 Strukturuntersuchungen

Die zur Untersuchung der Porenräume eingesetzten Methoden und die entsprechenden Probenpräparationen sind aus Übersichtsgründen im folgenden kurz beschrieben.

4.2.1 Gesamtporosität durch Wasseraufnahme

Als Gesamtporosität wird das Porenvolumen bezeichnet, welches im Vakuumverfahren nach DIN 51056 /25/ mit Wasser gefüllt werden kann.

Zur Bestimmung der Gesamtporosität wurden die Proben im Exsikkator 3 Tage lang im Vakuum gesättigt und anschließend unter und über Wasser gewogen (M_{tauch} , $M_{\text{naß}}$). Nach einer Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz wurden die Proben wieder gewogen (M_{trocken}).

Aus den drei Massen wurden dann die Gesamtporosität gemäß der nachfolgenden Gleichung bestimmt.

$$V = \frac{M_{\text{naß}} - M_{\text{trocken}}}{q_w}$$

mit

V : Probenvolumen [m^3]

q_w : Rohdichte des Wassers [$q_w = 1000 \text{ kg/m}^3$]

M : Masse [kg]

Gesamtporosität ε_{ge} in [Vol.-%]:

$$\varepsilon_{\text{ge}} = \frac{M_{\text{naß}} - M_{\text{trocken}}}{q_w \cdot V}$$

4.2.2 Quecksilberdruckporosimetrie

Quecksilber ist eine nicht benetzende Flüssigkeit (Kontaktwinkel $> 90^\circ$). Es dringt nicht von selbst, sondern nur unter einem äußeren Druck in die Poren eines Festkörpers ein. Bei der Quecksilberporosimetrie wird nun Quecksilber in Stufen mit steigendem Druck in die Proben eingepreßt und jeweils die Menge des eingedrungenen Quecksilbers und der Druck bestimmt. Unter der Annahme kreiszylindrischer Poren können mit Hilfe der Washborn-Gleichung die entsprechenden Porenradien aus dem gemessenen Druck ermittelt werden:

$$r = \frac{2 \sigma \sin \varphi}{p}$$

mit:

p : Druck [Pa]

σ : Oberflächenspannung [N/m]

φ : Kontaktwinkel [Grad]

r : Porenradius [m]

Als Meßergebnis erhält man neben dem gesamten erfassbaren Porenvolumen das Porenvolumen als Funktion des Porenradiuses in Form einer integralen Porenradienverteilung (Summenkurve des bis zu einem Radius r eingepreßten Quecksilbervolumens). Durch Differentiation dieser Kurve nach $d \log r$ erhält man die differentielle Porengrößenverteilung $dV/d \log r$ (Häufigkeitsverteilung der Porenradien), aus der auch Informationen über den geometrischen Aufbau des Porensystems gewonnen werden können.

Die Quecksilberporosimetrie liefert außerdem Kennwerte der Porenoberfläche. Unter der Annahme, daß ein offenes Porensystem mit zylindrischen Poren vorliegt, läßt sich die Zylinderfläche S der Poren aus der Kenntnis des Volumens V und dem dazugehörigen Radius r wie folgt berechnen:

$$S = \frac{2 V}{r}$$

Dazu werden zunächst aus den einzelnen Intrusionsvolumina je Radienklasse die zugehörigen Oberflächenanteile ermittelt. Durch Aufsummierung dieser Teiloberflächen erhält man die gesamte Porenoberfläche.

Durchgeführt wurden die Messungen mit einem Porosimeter vom Typ WS 2000 der Firma Carlo Erba. Der Meßbereich liegt zwischen 1 und 2000 bar. Das entspricht (bei einem Kontaktwinkel von 141,5°) einem Porenradienbereich von 3,75 nm bis 7,5 µm.

Neben den Untersuchungen an getrockneten Proben wurden auch Messungen an feuchten Proben, die bei den unter 4.1.2 aufgeführten relativen Luftfeuchten gelagert worden waren, durchgeführt. Bei diesen Messungen erfolgte das Auffüllen des Dilatometergefäßes mit Quecksilber bei einem Druck von 40 mbar. Dieser geringe Unterdruck ist ausreichend, um die Luft im erforderlichen Umfang aus der Probe zu evakuieren, ohne daß dabei Porenwasser verdampfen kann.

Diese Messungen wurden unabhängig von der Probenfeuchte mit einem konstanten Kontaktwinkel von 141,5° ausgewertet, da unterschiedliche Kontaktwinkel nur eine Parallelverschiebung der Porenradienverteilungen bewirken [26].

4.2.3 Sorption

4.2.3.1 Stickstoffsorption

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mittels Stickstoffsorption. Das Verfahren beruht auf der Ermittlung der Adsorptionsisotherme, die das Adsorptionsverhalten des porösen Festkörpers bei konstanter Temperatur beschreibt. Beim Stickstoffsorptionsverfahren befindet sich die Meßbürette mit der Probe in einem Bad von flüssigen Stickstoff. Der anfangs evakuierten Bürette werden jeweils bestimmte Mengen an Stickstoffgas zugeführt. Der Gleichgewichtsdruck der

Probe in einem Bad von flüssigen Stickstoff. Der anfangs evakuierten Bürette werden jeweils bestimmte Mengen an Stickstoffgas zugeführt. Der Gleichgewichtsdruck der sich nach erfolgter Adsorption einstellt wird gemessen und über der Menge des zugeführten Stickstoffs aufgetragen.

Da die Stickstoffmoleküle auch von den Wandflächen des Bürettengefäßes adsorbiert werden, muß dieses Bürettensorptionsvolumen durch Leerversuche ohne Probe bestimmt werden. Die bei der Probemessung erhaltenen Sorptionswerte wurden durch Subtraktion dieser Nullmessungswerte korrigiert.

Die Messungen wurden mit einem Sorptometer Typ 1800 der Firma Carlo Erba durchgeführt.

Die Auswertung der einzelnen, aufgenommenen Sorptionsisothermen erfolgte jeweils nach dem BET-Verfahren zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche. Außerdem wurden unter Zugrundelegung der Kelvin Gleichung die Porenradienverteilung ermittelt.

Die Untersuchungen wurden an Zementsteinproben und an Mörtelproben durchgeführt. Auf Messungen an Betonproben wurden aufgrund der großen Zuschlagsgröße und des dementsprechend geringen Zementsteinanteils verzichtet.

In Vorversuchen wurde zunächst der Einfluß der Probengröße auf die gemessene Oberfläche untersucht. Hierzu wurden die Proben in einem Backenbrecher zerkleinert und Bruchstücke mit Korngrößenklassen von $< 0,5$ mm, $0,5-1$ mm und $3-5$ mm abgesiebt. Dann wurde jeweils Probenmaterial, bestehend aus einer einzigen Korngrößenklasse sowohl mittels Quecksilberporosimetrie als auch mittels Stickstoffsorption untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Bild 4 dargestellt.

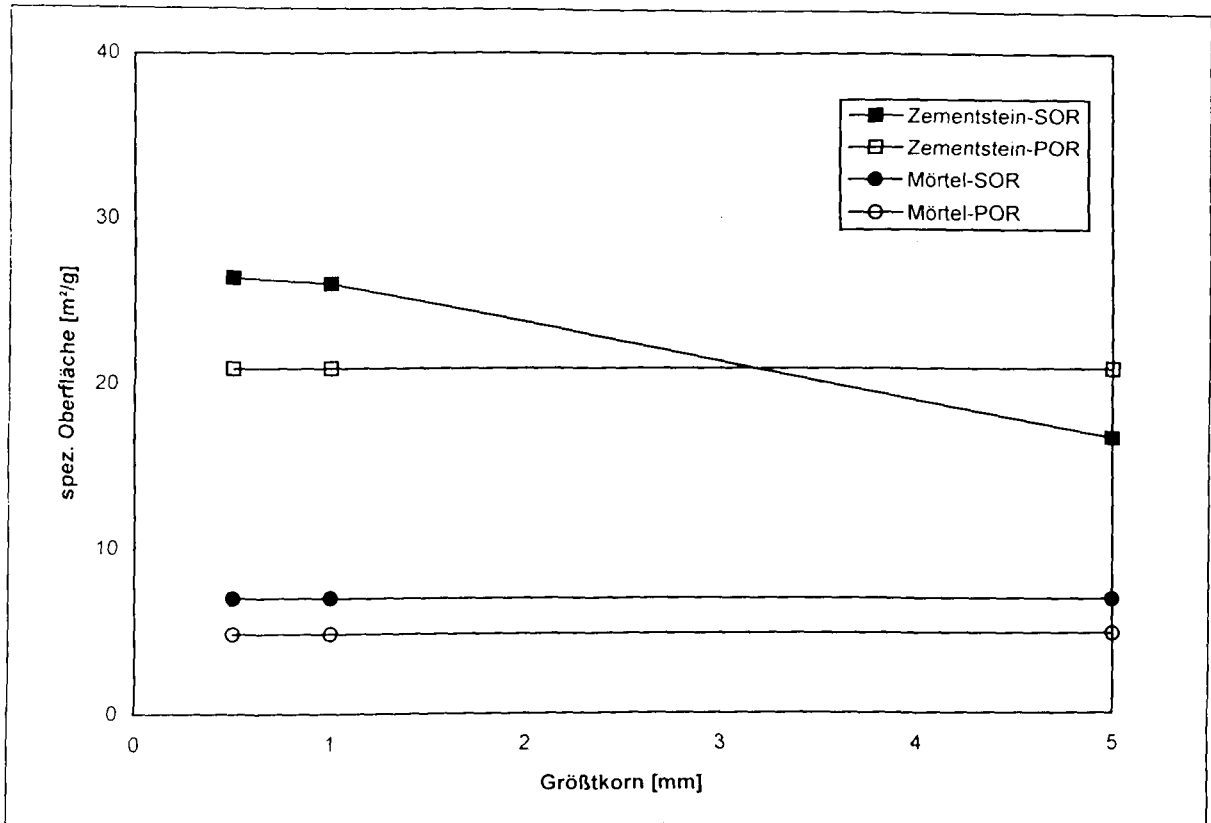


Bild 4: Abhängigkeit der mittels Stickstoffsorption und Quecksilberporosimetrie bestimmten Oberflächen von der Partikelgröße der Proben.

Es ist zu erkennen, daß sich bei den reinen Zementsteinproben, deren einzelne Körner größer > 1 mm sind, gegenüber Proben aus kleineren Korngrößenfraktionen eine deutliche Reduzierung der meßbaren Oberfläche ergibt. Bei der Fraktion 3-5 mm ist die mittels Stickstoffsorption bestimmte Oberfläche über 20 % geringer als die, welche mit der Quecksilberdruckporosimetrie an der gleichen Kornfraktion bestimmt wurde.

Bei den Mörtelproben ist kein Einfluß der Korngröße auf die gemessenen Oberflächenkenngrößen vorhanden. So unterscheiden sich die spezifischen Oberflächen, die an feineren Fraktionen gemessenen wurden, nicht von denen, die mit gröberen Fraktionen ermittelt wurden. Dieses Verhalten ist sowohl bei der Stickstoffsorption als auch bei der Quecksilberporosimetrie zu beobachten.

Da den Stickstoffmolekülen kleinere Poren zugänglich sind als dem Quecksilber, ergeben sich bei der Stickstoffsorption deutlich größere Werte als bei der Quecksilberporosimetrie. Erstere liegen jeweils um 40 % über den Quecksilberporosimetriewerten.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die Messungen daher an zerkleinerten Zementsteinproben mit einem Größtkorn von 1 mm und an Mörtelproben mit einem Größtkorn von 5 mm durchgeführt.

4.2.3.2 Wasserdampfsorption

Die Adsorptionsisothermen wurden an scheibenförmigen Proben mit einer Dicke < 10 mm durchgeführt. Die Proben wurden bei den in 4.1.2 aufgeführten Klimaten gelagert und nach einer Lagerdauer von mehr als drei Monaten gewogen und anschließend bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der ermittelte Gewichtsverlust wird als Feuchtegehalt in Gew.-% angesehen. Zwischen dem gewichtsbezogenen Feuchtegehalt und dem volumenbezogenen Feuchtegehalt besteht der folgende Zusammenhang:

$$U_m = \frac{\rho_w}{\rho_p} U_v$$

U_m = massebezogener Feuchtegehalt

U_v = volumenbezogener Feuchtegehalt

ρ_w = Dichte Wasser

ρ_p = Probendichte

4.2.4 Bildanalyse / Mikroskopie

4.2.4.1 Allgemeines

Das Hauptziel der bildanalytischen Auswertung lichtmikroskopischer und elektronenmikroskopischer Bilder sollte es sein, eine Aussage über die Verbundenheit, d. h., die Vernetzung der unterschiedlichen Porenteilsysteme zu erhalten.

Mit der quantitativen Bildanalyse können aufgrund von Grauwertunterschieden verschiedene Phasen in einem makroskopischen oder mikroskopischen Bild quantitativ bestimmt und bezüglich verschiedener Merkmale charakterisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die quantitative Bildanalyse zur Bestimmung von Grobporen (Luft- und Verdichtungsporen) auf lichtmikroskopische Bilder angewendet. Außerdem wurden die Einsatzmöglichkeiten der automatischen Bildanalyse auf elektronenmikroskopische Bilder überprüft, mit dem Ziel den Kapillarporenraum mit direkten Methoden quantitativ zu erfassen.

4.2.4.2 Lichtmikroskopie

Die Untersuchungen wurden an in Epoxidharz eingebetteten Dünn- und Anschliffen mittels Auflicht-Fluoreszenzmikroskopie durchgeführt. Dabei wird das dem Einbettungsmedium zugesetzte Fluorochrom durch eine Erregerstrahlung (Hg - Hochdrucklampe) zur Fluoreszenz angeregt. Durch die Verwendung eines auf die Wellenlänge der angeregten Strahlung abgestimmten Filtersystems erscheinen die harzgetränkten Hohlräume des Schliffes hell und Zementstein und Zuschläge dunkel.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem Mikroskop Typ Optophot der Firma Nikon mit einem Zusatz für Fluoreszenzmikroskopie.

4.2.4.2.1 Probenpräparation

Ziel der Präparation ist es immer, neben einer ungestörten Gefügefizierung möglichst deutliche Kontraste zwischen den verschiedenen Phasen innerhalb des Probengefüges herauszuarbeiten. Das Verfüllen der Poren mit einem farbigen Epoxidharz liefert dabei nur beim Einsatz einer Echtfarbverarbeitung gut auswertbare Abbildungen /27/. Bei der Verwendung einer einfachen Grauwertbildanalyse sind die durch diese Präparation erhaltenen Kontraste für eine eindeutige Phasenunterscheidung nicht ausreichend. Deshalb wurde bei den vorliegenden Untersuchungen mit fluoreszierendem Material gearbeitet.

In diesem Fall erhält man den Kontrast für die Untersuchung des Porengefüges durch Verfüllen der Porenräume mit einem fluoreszierenden möglichst niedrigviskosen Epoxidharz /28, 29, 30/.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden folgenden Epoxid-Harzmischungen der Firma Ciba-Geigy getestet, denen die in Tabelle 4.6 aufgeführten Fluoreszenzpigmente zugesetzt wurden:

A: Araldit XW 396 (Harz)	100 GT
Araldit XW 397 (Härter)	30 GT

und

B: Araldit DY 026 (Harz)	70 GT
Araldit HY 2962 (Härter)	30 GT

Die Absorptionsmaxima und Fluoreszenzmaxima der verwendeten Pigmente sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.6 : Verwendete Fluoreszenzpigmente

Fluorochrom	Hersteller	Absorptionsmaximum	Fluoreszenzmaximum
Uvitex OB	Ciba-Geigy	375	435
Uvitex FP	Ciba-Geigy	364	425
Fluorol Gelb	BASF	457	keine Angaben

Die Imprägnierung von Proben der Größe 40 mm x 50 mm x 10 mm mit dem Epoxidharz erfolgte im Vakuum. Nach dem Aushärten des Epoxidharzes wurden Dünn- und Anschliffe wie in /31/ beschrieben hergestellt.

Für die Pigmente OB und FP wurde ein Filterblock mit einem Erregerfilter 330-380 nm und einem Sperrfilter bei 420 nm verwendet; beim Pigment Fluorol Gelb ein Filterblock mit einem Erregerfilter 450-490 nm und einem Sperrfilter bei 515 nm.

Als besonders geeignet erwies sich das Pigment Fluorol Gelb, da bei diesem Pigment die Intensität des Fluoreszenzlichtes deutlich höher war als bei den beiden anderen Pigmenten.

Für lichtmikroskopische Untersuchungen der Grobporen ist die Penetrierfähigkeit des Epoxidharzes A, welches eine etwa 10 mal höhere Viskosität als das Epoxidharz B besitzt, ausreichend. Für bildanalytische Untersuchungen der Grobporen ist das Harz mit der höheren Viskosität sogar besser geeignet, weil der Kontrast zwischen den Grobporen und dem kapillarporösen Zementstein besser ist als bei Proben, die mit einem sehr niedrig viskosen Epoxidharz getränkt sind. Das niedrig viskose Harz füllt auch sehr feine Poren, die mit der Lichtmikroskopie aufgrund der beschränkten Auflösung nicht mehr detektierbar sind und führt so zu einer diffusen Fluoreszenzstrahlung der Zementsteinmatrix, deren Intensität, besonders bei einem hohen W/Z-Wertes des Zementsteines, so stark werden kann, daß der Kontrast zwischen Grobporenraum und Zementsteinmatrix verschwindet.

4.2.4.2.2 Durchführung der Messungen

Untersucht wurden Dünnschliffe mit einer Größe von 50 mm x 40 mm; pro Schliff wurden dabei 50 Einzelmessungen bei 100 facher Vergrößerung durchgeführt. Bei jeder Messung wurde so eine Fläche von 1,2 mm x 1,5 mm erfaßt. Die Verschiebung der Probe erfolgte durch einen automatischen Kreutztisch. Ausgewertet wurden auf diese Weise Poren mit einem Radius zwischen 5 und 500 µm.

4.2.4.3 Elektronenmikroskopie

Eine quantitative Differenzierung verschiedener Phasen ist im Elektronenmikroskop im Rückstreuелеktronenbild möglich, da der Rückstreukoeffizient von der Ordnungszahl der Elemente abhängt. Zwischen Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung ergibt sich ein Materialkontrast. In Bildern, in denen dieser Effekt nicht von topographischen Kontrasten überlagert wird, wie in Anschliffen oder in Schnitten, kann diese Erscheinung zu einer Materialdifferenzierung herangezogen werden.

In Mörtel- und Zementsteinproben erhält man auf diese Weise Grauwertunterschiede zwischen Zuschlag, Zementsteinmatrix und den mit Epoxidharz gefüllten Porenräumen, so daß eine Detektierung und quantitative Erfassung der Porenräume möglich ist.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an Anschliffen durchgeführt, die mit dem niedrigviskosen Epoxidharz B im Vakuum imprägniert wurden.

Bei der Präparation wurde besondere Sorgfalt auf die Politur der Schliffe mit einem Format von 3 cm x 3 cm verwendet.

Die Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop Typ YES 840 der Firma YEOL bei 250- und 500- facher Vergrößerung durchgeführt.

4.2.4.4 Bildanalytische Untersuchungen

Durchgeführt wurden die Untersuchungen mit einem Bildanalysesystem Typ Optomax V der Firma AI Tektron zum Verarbeiten von Schwarz-Weiß-Videosignalen. Die Auflösung erfolgt in 256 Grauwerte (8 bit pro Bildpunkt). Das Bild wird in 512 Bildpunkte (pixel) in x und y Richtung aufgelöst, d.h. ein Bild wird in 262144 einzelne Bildpunkte zerlegt.

Zur bildanalytischen Charakterisierung des Porenraumes wurde der Flächenanteil der Poren jedes Meßfeldes und der Umfang aller Poren bezogen auf die Meßfeldfläche (flächenbezogene Messungen), sowie der kreisgleiche Durchmesser der einzelnen Poren (objektbezogene Messung) ermittelt.

Die Werte wurden als Flächenanteil in % angegeben und sind damit direkt mit den Volumenprozentangaben vergleichbar, da nach dem Prinzip von Delesse (z.B. in /32/) der Volumenanteil einer Phase in einer Matrix dem Flächenanteil der Schnitte dieser Phase in einer zufälligen Ebene entspricht.

Vor der Bestimmung der einzelnen Porenraum Parameter wurde der Kontrast zwischen den Phasen durch bildbearbeitende Methoden noch verstärkt.

4.2.5 Thermogravimetrische Untersuchungen

DTA/TG-Messungen wurden zur Abschätzung der Hydratationsgrade der Proben durchgeführt werden.

Die Messungen wurden an den lagerfeuchten Proben in einem Temperaturbereich von 20°C bis 1000°C bei einer Aufheizrate von 5 K/min mit Einwaagen von rund 200 mg durchgeführt.

Demgegenüber repräsentiert der bei Temperaturen < 120°C auftretende Gewichtsverlust das Freisetzen von physikalisch gebundenem Wasser und ist diesem proportional.

Unter Berücksichtigung des Glühverlustes des verwendeten Zementes läßt sich nach Capeland die Menge des chemisch gebundenen Wassers wie folgt berechnen:

$$\frac{W_n}{Z} = \frac{M_{20}}{M_{1000}} (1 - L) - 1$$

- W_n/Z = chemisch gebundenes Wasser
 M_{20} = Ausgangsgew. des Zementsteins
 M_{1000} = Gew. des Zementsteins nach dem Glühen
 L = Glühverlust des nicht hydratisierten Zementes

Aus den Klinkerphasenanteilen des verwendeten Zementes erhält man den maximal zu bindenden Anteil an Wasser nach Catharin. Bezieht man die Menge des gemessenen, chemisch gebundenen Wassers auf die Wassermenge, die maximal gebunden werden kann, so folgt für den Hydratationsgrad des Zementsteins:

$$m = \frac{W_n/Z}{(W_n/Z)_{\max}}$$

mit

- m = Hydratationsgrad
 $(W_n/Z)_{\max}$ = maximaler, chemisch zu bindender Wasseranteil

4.3 Transportvorgänge

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur stationäre Transportvorgänge untersucht. Die dabei angewandten Untersuchungsmethoden sind im folgenden kurz beschrieben.

4.3.1 Kapillare Wasseraufnahme

Ermittelt wurde der Wasseraufnahmekoeffizient in Anlehnung an DIN 52617 /33/. Die Meßgröße ist die zu bestimmten Zeiten nach Versuchsbeginn gemessene Wasseraufnahme (Gewichtszunahme). Der Proportionalitätsfaktor zwischen der Gewichtszunahme, bezogen auf die Aufnahmefläche und der Quadratwurzel aus der Zeit, repräsentiert den Wasseraufnahmekoeffizienten.

$$W = w t^{0,5}$$

mit.

$W =$ Flächenbezogene Wasseraufnahme [kg/m^2]

$w =$ Wasseraufnahmekoeffizient [$\text{kg/m}^2\text{h}^{0,5}$]

$t =$ Zeit [h]

Der Wasseraufnahmekoeffizient wurde im kapillaren Saugversuch bestimmt. Dabei erfolgt der Wassertransport entgegen der Erdanziehungskraft. Um eine seitliche Verdunstung zu vermeiden, wurden die Seitenflächen der Probekörper mit Paraffin versiegelt. Die Probekörper standen mit der Prüffläche auf einem Holzrost 3-4 mm tief in einem Wasserbad.

Die aufgenommene Wassermenge wurde gravimetrisch nach 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 24 Stunden und dann bis zu einem Alter von 7 Tagen in 24 Stunden Abständen bestimmt.

4.3.2 Gaspermeabilität

Die Gaspermeabilitätskoeffizienten wurden an Proben mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 20 mm für die Zementstein und Mörtelproben und mit einer Höhe von 50 mm für die Betonproben bestimmt. Als Prüfgas wurde Sauerstoff verwendet.

Die Untersuchungen wurden bei den drei Druckstufen 0,5; 1,5 und 2,5 bar Überdruck durchgeführt.

Der spezifische Permeabilitätskoeffizient k berechnet sich wie folgt:

$$k = \eta \frac{QL}{A} \frac{2p}{(p_e - p_a)(p_e + p_a)} \quad [\text{m}^2]$$

mit:

k = spezifischer Permeabilitätskoeffizient [m^2]

η = Viskosität des Gases
($2,02 \cdot 10^{-5} \text{ N s m}^{-2}$ für Sauerstoff bei 20°C)

Q = Durchflußmenge [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]

L = Dicke der Probe [m]

A = Prüffläche [m^2]

p_e, p_a = Eingangsdruck und Ausgangsdruck des Gases absolut [bar]

p = Druck, bei dem das durchströmende Gasvolumen gemessen wird

In der verwendeten Apparatur sind der Meßdruck p und der Ausgangsdruck p_a ungefähr gleich dem Atmosphärendruck zu setzen. Für Sauerstoff als Prüfgas bei einer Prüftemperatur von 20°C erhält man damit für den Permeabilitätskoeffizienten

$$k = 2,02 \cdot 10^{-10} \frac{QL}{A} \frac{2}{(p_e^2 - 1)}$$

k ist entsprechend dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz nur bei laminarer Strömung ein konstanter Werkstoffkennwert. Die Gültigkeit dieser Voraussetzung läßt sich an den Versuchsergebnissen überprüfen. Bei verschiedenen Eingangsdrücken p_e (absolut) muß bei sonst gleichen Bedingungen die Durchflußmenge Q linear von $(p_e^2 - 1)$ abhängen /34/.

Um zu untersuchen, ob während der Prüfung eine Trocknung der Proben bzw. eine Veränderung der Feuchteverhältnisse in den Proben erfolgt ist, wurden die Prüfungen bei den Proben mit einer Ausgleichsfeuchte von 76 % und 97 % rel. Feuchte im Abstand von 24 Stunden wiederholt. Zwischen den Messungen wurden diese Proben in luftdichten Behältern aufbewahrt und jeweils vor Beginn und nach dem Ende der Einlagerung der Gewichtsverlust bestimmt. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen sind systematische Abweichungen der Meßwerte, die auf eine signifikante Feuchteveränderung in den Proben während der Messung zurückzuführen wären, auszuschließen.

4.3.3 Wasserdampfdiffusion

Die experimentelle Bestimmung der Wasserdampfdiffusionskoeffizienten erfolgte mit der "Cup-Methode", bei der zwei Klimate durch eine scheibenförmige Probe getrennt sind. Die an den beiden gegenüberliegenden Flächen der Probe anliegenden Feuchtekonzentrationen bewirken ein Konzentrationsgefälle über der Dicke der Probe, das zu einer Gewichtsänderung der Versuchsanordnung führt. Im stationären Zustand kann der Diffusionskoeffizient nach dem 1. Fickschen Gesetz ermittelt werden.

Da die Diffusionskoeffizienten von der Feuchte abhängig sind, erfolgte die experimentelle Bestimmung in verschiedenen Feuchteintervallen, die in Tabelle 4.7 angegeben sind. Die Tabelle enthält außerdem die zur Einstellung der verschiedenen Feuchten verwendeten Salzlösungen.

Tabelle 4.7: Feuchteintervalle, in denen die Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf ermittelt wurden.

Feuchteintervall	Feuchte 1	Feuchte 2
1	0 (Silicagel)	55 ($\text{NaCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
2	55 ($\text{NaCr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	76 (NaCl)
3	76 (NaCl)	85 (KCl)
4	85 (KCl)	97 (K_2SO_4)

Unter der vereinfachenden Annahme, daß der Diffusionskoeffizient in dem jeweiligen Feuchteintervall konstant ist, wurde aus der Messung in verschiedenen Feuchteintervallen jeweils der mittlere Diffusionskoeffizient D bestimmt [19]. Die Feuchteintervalle wurden so gewählt, daß die mittlere Diffusionskoeffizienten den Lagerfeuchten der Proben entsprechen.

5. Versuchsergebnisse und Diskussion

5.1 Ergebnisse der Strukturuntersuchungen

5.1.1 Porositätskennwerte

5.1.1.1 Gesamtporosität

Die durch Wassersättigung im Vakuum, mittels Quecksilberporosimetrie und bildanalytisch ermittelten Porositätskennwerte sind im Anhang in Tabelle 1 zusammenfassend dargestellt. Aufgeführt sind jeweils die gesamten, mit der jeweiligen Methode ermittelbaren Porositätsanteile.

Die wasserfüllbaren Porositäten der Proben sind in Abhängigkeit vom W/Z-Wert und der Hydratationsdauer für Zementstein, Mörtel und Beton in Bild 5 dargestellt.

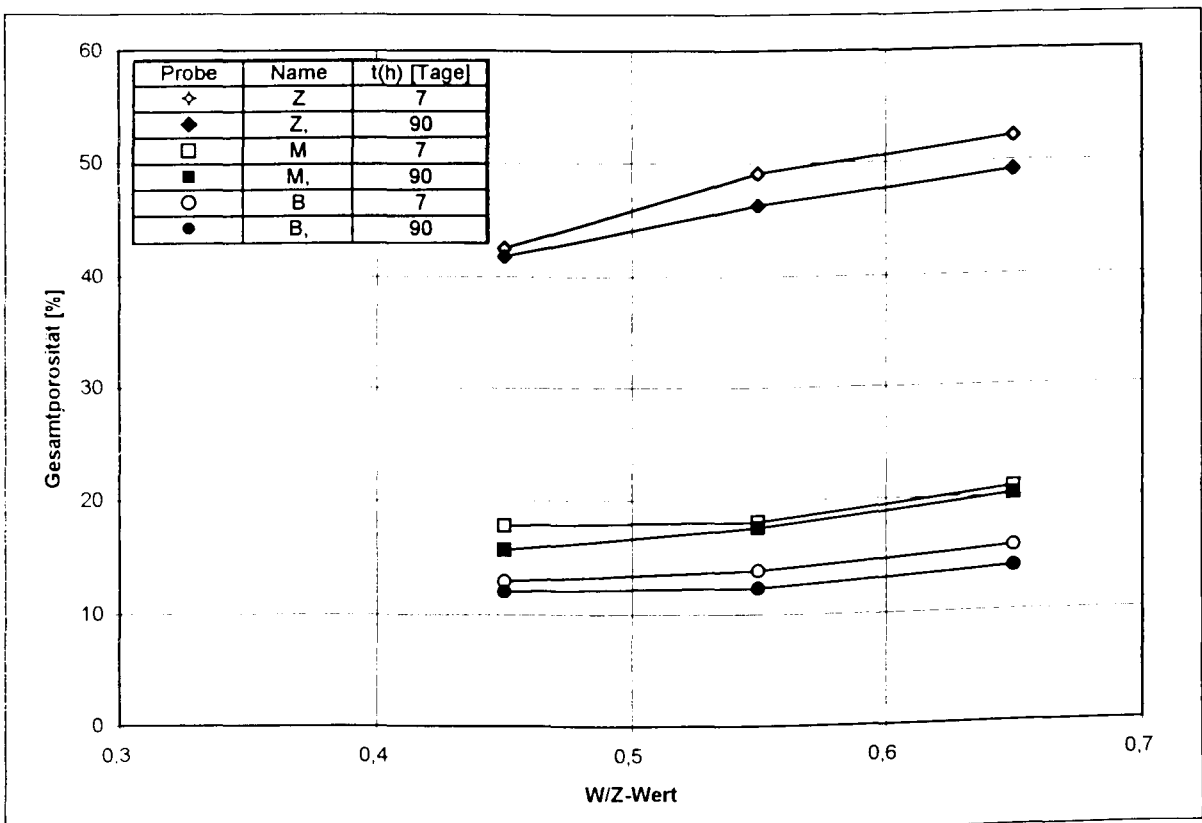


Bild 5: Mittels Wassersättigung im Vakuum bestimmte Gesamtporosität in Abhängigkeit vom W/Z-Wert und der Hydratationsdauer.

In Bild 6 sind die entsprechenden, mit der Quecksilberporosimetrie bestimmten Porositäten wiedergegeben.

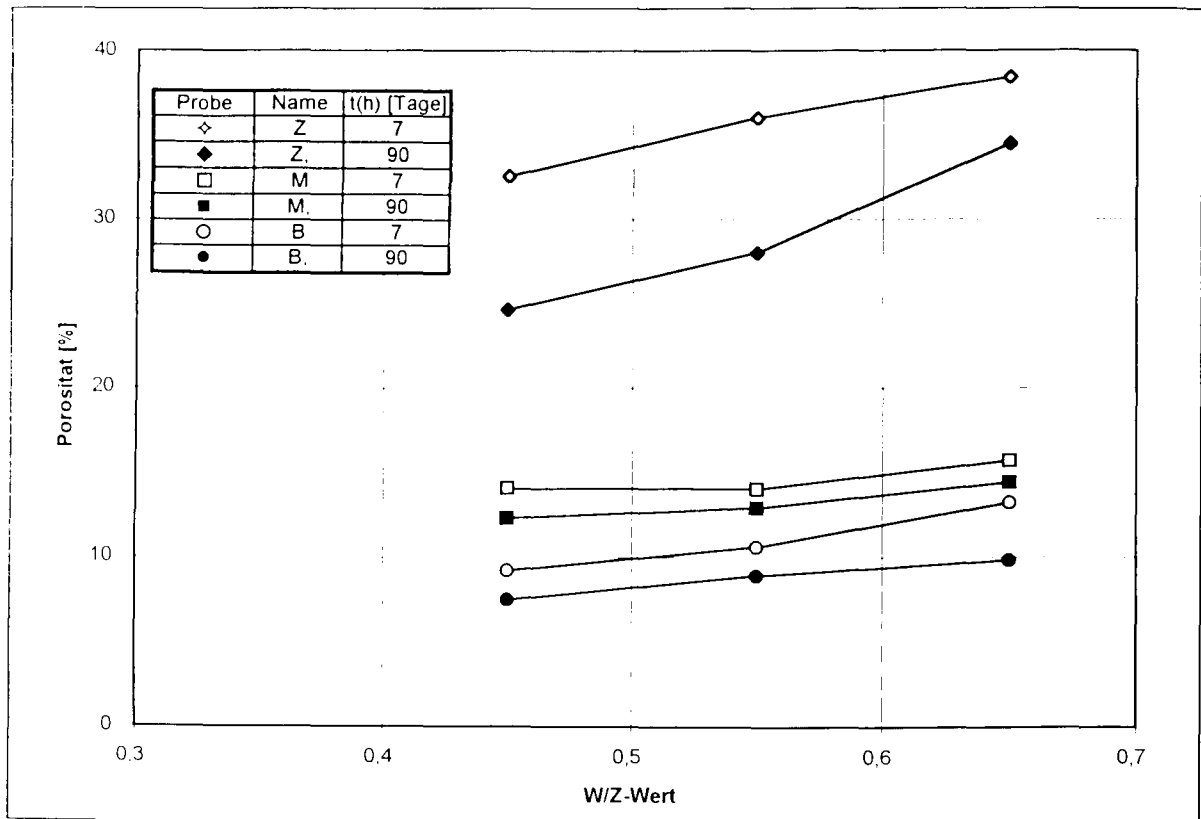


Bild 6: Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porosität in Abhängigkeit von dem W/Z-Wert und der Hydratationsdauer.

Mit steigendem W/Z-Wert nimmt allgemein sowohl ϵ_{ges} (Bild 5) als auch ϵ_{Hg} (Bild 6) zu. Die relativ hohen Porositätswerte für die Probenserien M-1 und M₁-1 (7 bzw. 90 Tage hydratisierte Mörtelproben) sind auf einen hohen Anteil an Poren aufgrund von größeren Lufteinschlüssen, die bei der Verdichtung nicht ausgetrieben werden konnten, zurückzuführen.

Um einen Hinweis auf den Anteil an Verbundzonenporosität zu bekommen, wurden die Porositäten auf den Zementsteinanteil der jeweiligen Proben bezogen. Die entsprechenden Porositätsdaten sind in den Bildern 7a und 7b wiedergegeben. Von

allen Proben, die 90 Tage lang hydratisiert wurden, weist der reine Zementstein bei den W/Z-Werten 0,45 und 0,55 eindeutig die niedrigsten Porositäten auf. Diese Ergebnisse stimmen mit den in /35/ beschriebenen Ergebnissen überein. Einen eindeutigen Anstieg der Porosität von reinem Zementstein über Mörtel zum Beton konnte aus diesen Untersuchungen nicht abgeleitet werden. Bei den Proben mit einer Hydratationszeit von 7 Tagen konnte kein eindeutiger Trend festgestellt werden.

Die 90 Tage hydratisierten Betonproben zeigen bei W/Z-Werten von 0,45 und 0,55 eine um jeweils 2 % höhere Porosität als die entsprechenden Zementsteinproben. Diese erhöhte Porosität kann der Verbundzonenporosität zugeschrieben werden /36/. Bei höheren W/Z-Werten verringern sich die Unterschiede zwischen der Porosität des Zementsteins und Zementsteinmatrix im Beton, weil offenbar die Kapillarporosität des Zementsteins (als Folge des hohen W/Z-Wertes) von gleicher Größenordnung ist, wie die Verbundzonenporosität.

Beim Mörtel mit niedrigem W/Z-Wert ist die hohe Porosität, wie bereits erläutert, auf Verdichtungsmängel und Luftporen zurückzuführen. Beim W/Z-Wert von 0,55 ist die gleiche Relation zwischen Matrixporosität und Verbundzonenporosität vorhanden, wie beim Beton. Bei dem mit einem W/Z-Wert von 0,65 hergestellten Mörtel liegt die Matrixporosität des Mörtels unter der des Zementsteins. Ursache dafür könnte sein, daß durch die Erhöhung des W/Z-Wertes von 0,55 auf 0,65 zwar eine Vergrößerung der Kapillarporosität auftritt, gleichzeitig aber aufgrund der verbesserten Fließfähigkeit der einzelnen Partikel des frischen Mörtels bzw. Betons eine gleichmäßigere Umhüllung größerer Zuschlagskörner den Verbundzonenporositätsanteil verringert, so daß netto ein Gleichbleiben der Gesamtporosität festzustellen ist.

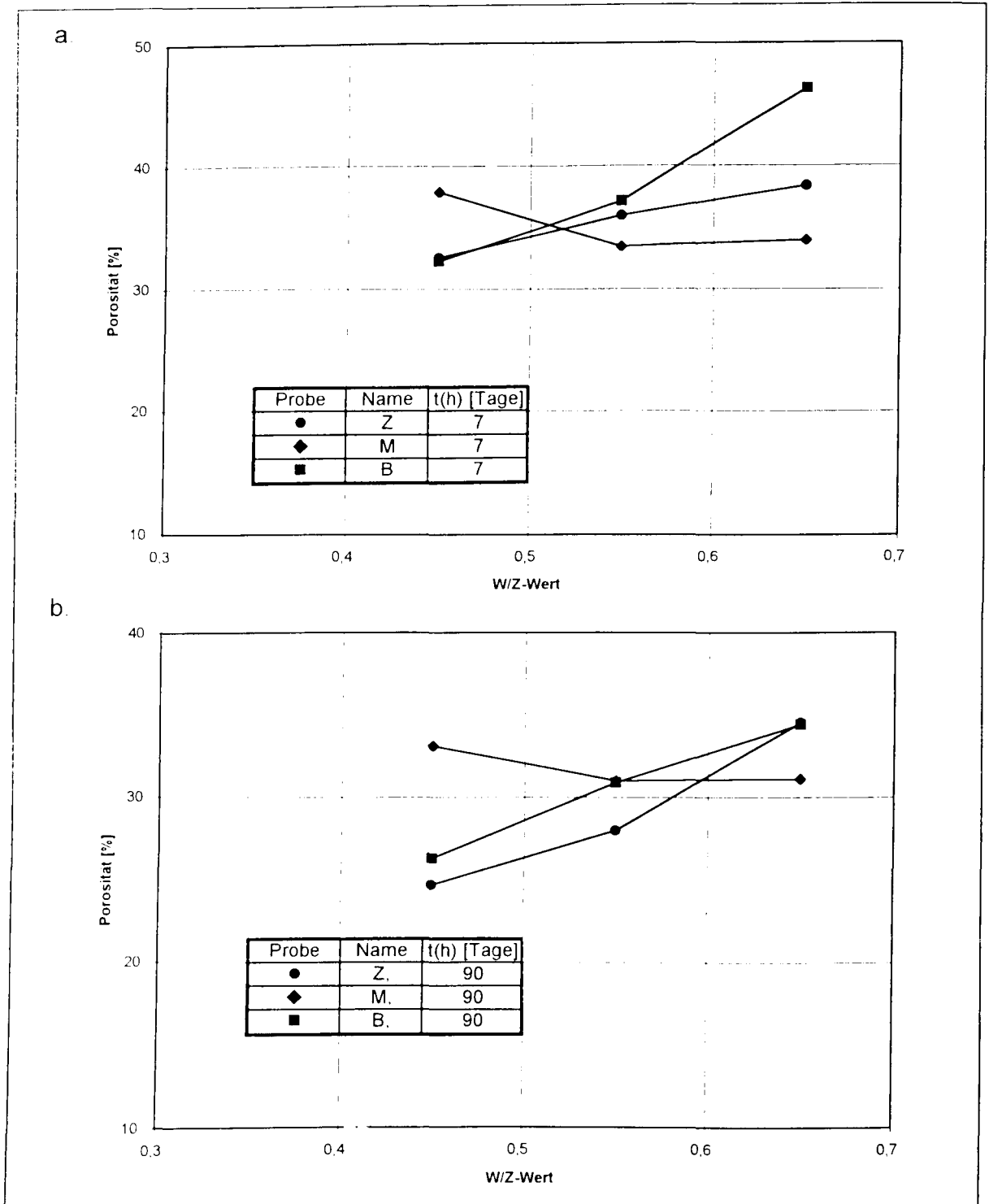


Bild 7: Gesamtporosität der Zementstein-, Mörtel- und Betonproben, bezogen auf den Zementsteingehalt, der Proben mit einer 7 tägigen Hydratationsdauer (7a) und mit einer Hydratationsdauer von 90 Tagen (7b).

Bei den 7 d lang hydratisierten Proben unterscheiden sich die Zementsteinmatrixporosität und die Porosität des reinen Zementsteins bei den beiden Proben mit W/Z-Wert 0,45 und 0,55 kaum. Sie liegen aufgrund der unvollständigen Hydratation deutlich über den Werten, die nach 90-tägiger Hydratation gemessen wurden. Ursache dafür, daß sich die Matrixporosität des Betons und des reinen Zementsteins im diskutierten W/Z-Bereich nicht unterscheiden, dürfte sein, daß die in diesem Hydrationszustand vorhandene Kapillarporosität des Zementsteins sich nicht von der Verbundzonenporosität unterscheidet. Diese Unterschiede machen sich, wie Bild 7 zu entnehmen ist, erst bei den höheren W/Z-Werten von 0,65 bemerkbar. Sie könnten daraus resultieren, daß die Zuschläge bei diesen hohen W/Z-Werten meist mit sehr dicken Wasserfilmen belegt sind, die beim vorliegenden geringen Hydrationsgrad deutlich stärker sind als die Abstände der Zementpartikel bzw. der Kapillardurchmesser.

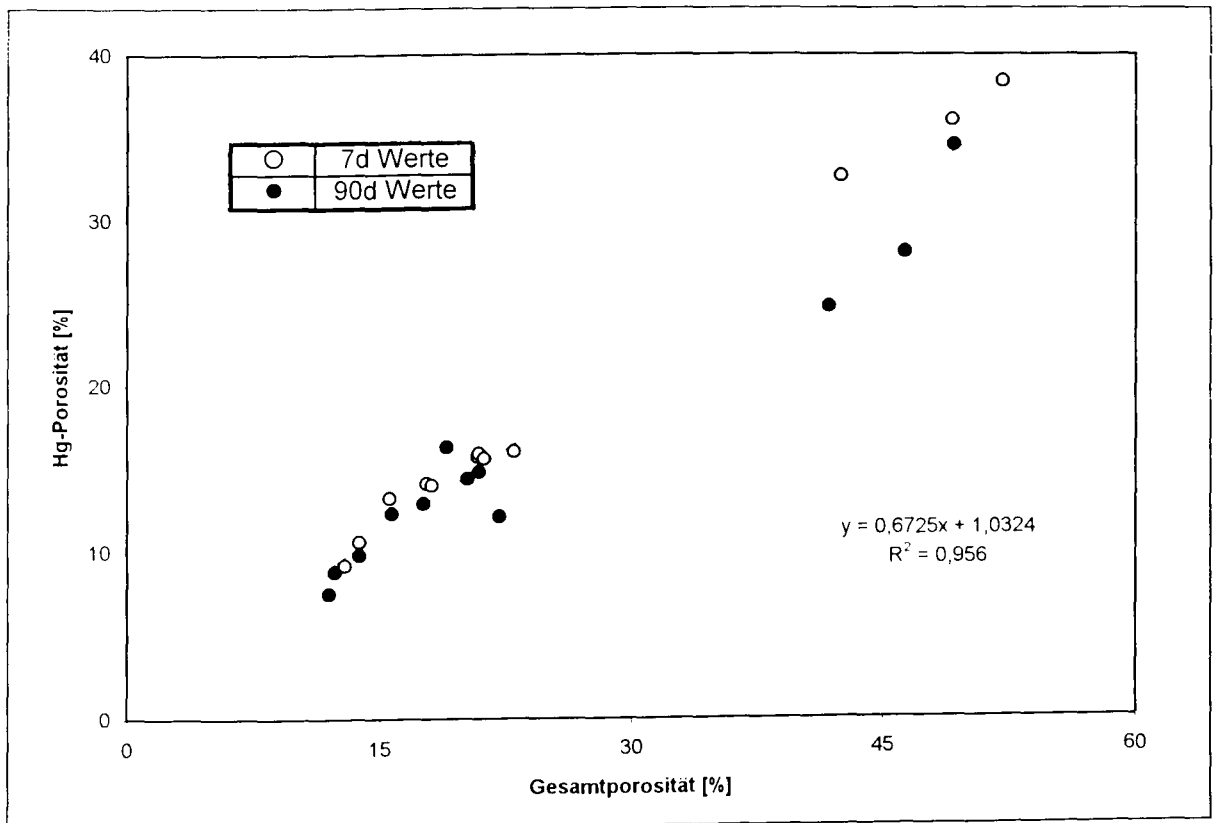


Bild 8: Zusammenhang zwischen den mittels Wasseraufnahme im Vakuum und Quecksilberporosimetrie bestimmten Porositäten

Die Gegenüberstellung der mittels Wassersättigung gemessenen Gesamtporosität und der mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Porosität zeigt Bild 8. Dem Bild ist zu entnehmen, daß die durch Wassersättigung im Vakuum ermittelten Porositätswerte bei allen Proben über den Meßwerten aus der Quecksilberporosimetrie liegen.

Daß jeweils mit der Wassersättigung ein größeres Porenvolumen bestimmt wurde, liegt naturgemäß daran, daß mit der Wassersättigungsmethode ein größeres Porenspektrum erfaßt wird als mit der Quecksilberporosimetrie. Außerdem wurden bei den beiden Verfahren auch verschiedene Trocknungsarten angewandt. Die Trocknung der Proben nach Wassersättigung im Vakuum erfolgte im Ofen bei 105°C. Bei der Quecksilberporosimetrie wurden die Proben im Vakuum vorgetrocknet. Der Unterschied in den ermittelten Feuchtegehalten der Proben, der auf die unterschiedlichen Trocknungsarten zurückzuführen ist, wird in 5.3.4 im Zusammenhang mit den ermittelten Sorptionsisothermen näher diskutiert.

Zwischen den beiden mit verschiedenen Verfahren gemessenen Porositäten ϵ_{ges} und ϵ_{Hg} besteht in guter Näherung ein linearer Zusammenhang. Dies gilt unabhängig vom Hydratationsgrad der untersuchten Materialien. Dennoch ist festzustellen, daß bei den Zementstein-, Mörtel- und Betonproben jeweils bei den 90 Tage hydratisierten Proben ein größerer Unterschied zwischen ϵ_{ges} und ϵ_{Hg} vorhanden ist als bei den Proben mit einem Hydratationsabbruch nach 7 Tagen.

Dieses läßt sich damit erklären, daß der Anteil der sehr feinen Poren, der dem Quecksilber nicht mehr zugänglich ist, aber mit der Wasseraufnahme im Vakuum noch erfaßt werden kann, in Folge der fortschreitenden Hydratation zunimmt.

Die Auswirkungen des erhöhten Luftporengehaltes auf die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie gehen aus Bild 9 hervor. Demgemäß liegen die Gesamtporositäten der Mörtelproben mit Luftporenbildner 10 bis 20 % über den Porositätswerten der entsprechenden Mörtelproben ohne künstlich eingebrachte Luftporen. Diese Aussage gilt für W/Z-Werte zwischen 0,45 und 0,55. Bei den mit dem hohen W/Z-Wert von 0,65 hergestellten Mörteln liegt die Porosität der mit Luftporenbildner hergestellten Mischung unter den Porositäten der mit gleichen W/Z-Wert hergestellten Vergleichsmischung ohne Luftporenbildner. Hier ist zu vermuten, daß sich durch die LP-Zugabe verbesserte Fließigenschaften des Mörtels und damit

weniger Hohlräume im Probeninneren gebildet haben, die über feine Poren gefüllt werden und eine sehr hohe Porosität anzeigen. Möglicherweise wurden auch nur die Zugangskanäle durch die lang andauernde Hydratation geschlossen.

Die Porositätsunterschiede zwischen den Mörtelproben ohne LP-Bildner und denen mit LP-Bildner liegen bei den, mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten, Werten in der gleichen Größenordnung wie bei, den durch Wasseraufnahme bestimmten Werten (vgl. Tabelle 1 im Anhang).

Die Hydrationsdauer wirkt sich bei den Mörtelproben ohne LP-Bildner in gleicher Weise wie bei Mörtel mit LP-Bildner aus. Bei der mit hohem W/Z-Wert und Luftporenbildner hergestellten Mörtelprobe ist die gegenüber den übrigen Proben geringere Porosität offenbar auch auf den Verschluß von Zugängen zu den Luftporen zurückzuführen.

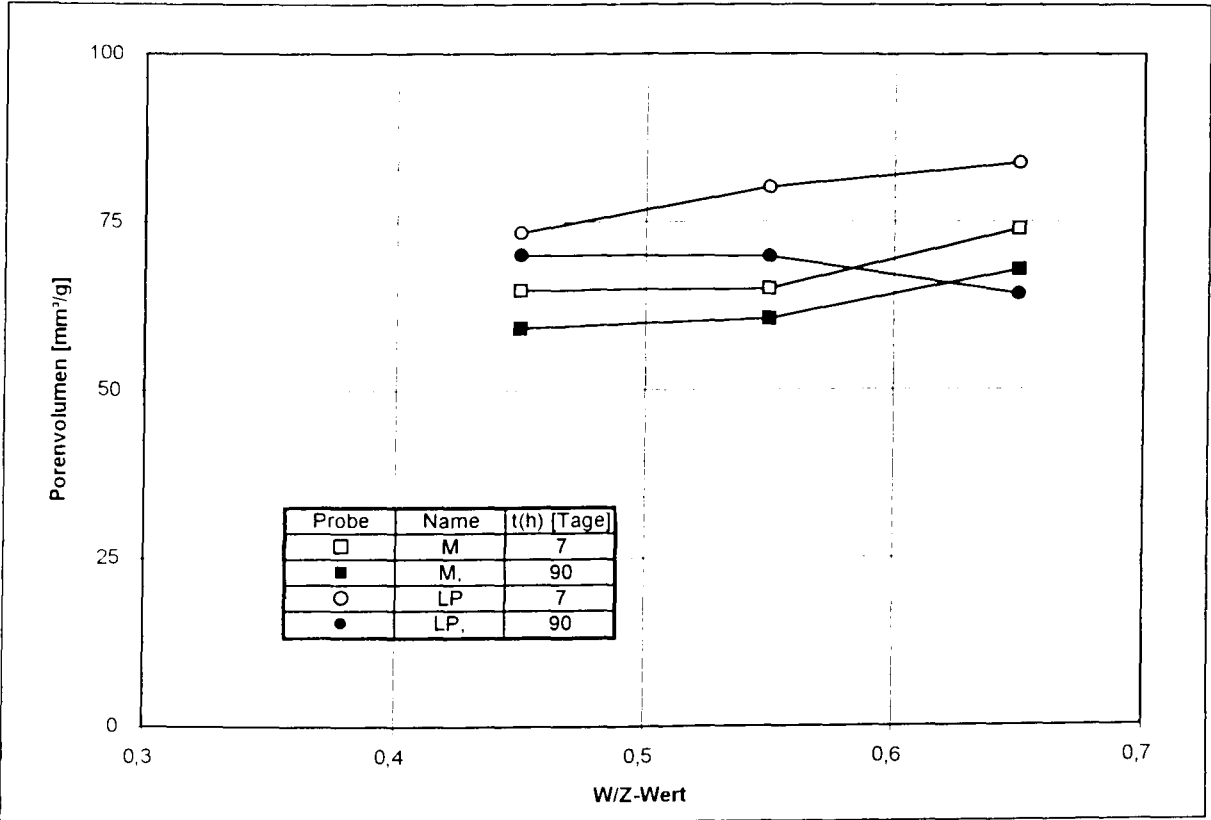


Bild 9: Einfluß des Luftporengehaltes auf das mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenvolumen

Die im Anhang in der Tabelle 1 aufgeführten bildanalytisch bestimmten Porositätswerte wurden lichtmikroskopisch bei 100-facher Vergrößerung ermittelt. Sie umfassen den Grobporenbereich mit Porenradien zwischen 5 μm und 250 μm .

Bei den untersuchten Proben läßt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Abhängigkeit vom W/Z-Wert und/oder der Hydratationsdauer zu den ermittelten Grobporenanteilen der Proben feststellen.

Bei den Mörtelproben ohne Luftporenbildner ist der Grobporenanteil bei den Proben mit einem W/Z-Wert = 0,45 deutlich größer als bei den Proben mit höherem W/Z-Wert. Dieses stimmt mit den ermittelten Luftgehalten der Frischmörtel überein und resultiert, wie bereits erwähnt, aus der steifen Konsistenz dieser Mischung.

Die Porosität der Mörtelmischungen mit Luftporenbildner ist im Grobporenbereich etwa doppelt so groß wie bei den Mörtelmischungen, die mit gleichem W/Z-Wert, aber ohne Luftporenbildner hergestellt wurden. Der prozentuale Unterschied der Porenvolumina zwischen den beiden Mörtelserien ist damit im Grobporenbereich deutlich größer als bei den Porositäten, die mittels Wasseraufnahme oder Hg-Porosimetrie bestimmt wurden.

Aus Bild 10, in dem die bildanalytisch bestimmten Porositäten gegen die mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten Porositäten aufgetragen sind, geht hervor, daß zwischen den beiden Porositäten kein eindeutiger Zusammenhang besteht.

Beim Gasbeton war eine bildanalytische Bestimmung der Grobporen nicht möglich, da die großen Poren des Gasbetons häufig nur ungenügend mit Epoxidharz gefüllt werden konnten. Es verblieben oft Luftblasen in den Poren. Der Kontrast zwischen den Poren und den Porenrändern war sowohl im Dünnschliff als auch im Anschliff nicht ausreichend, um auswertbare Ergebnisse zu erhalten.

Die beschriebenen Probleme traten bei beiden getesteten Epoxidharzen auf.

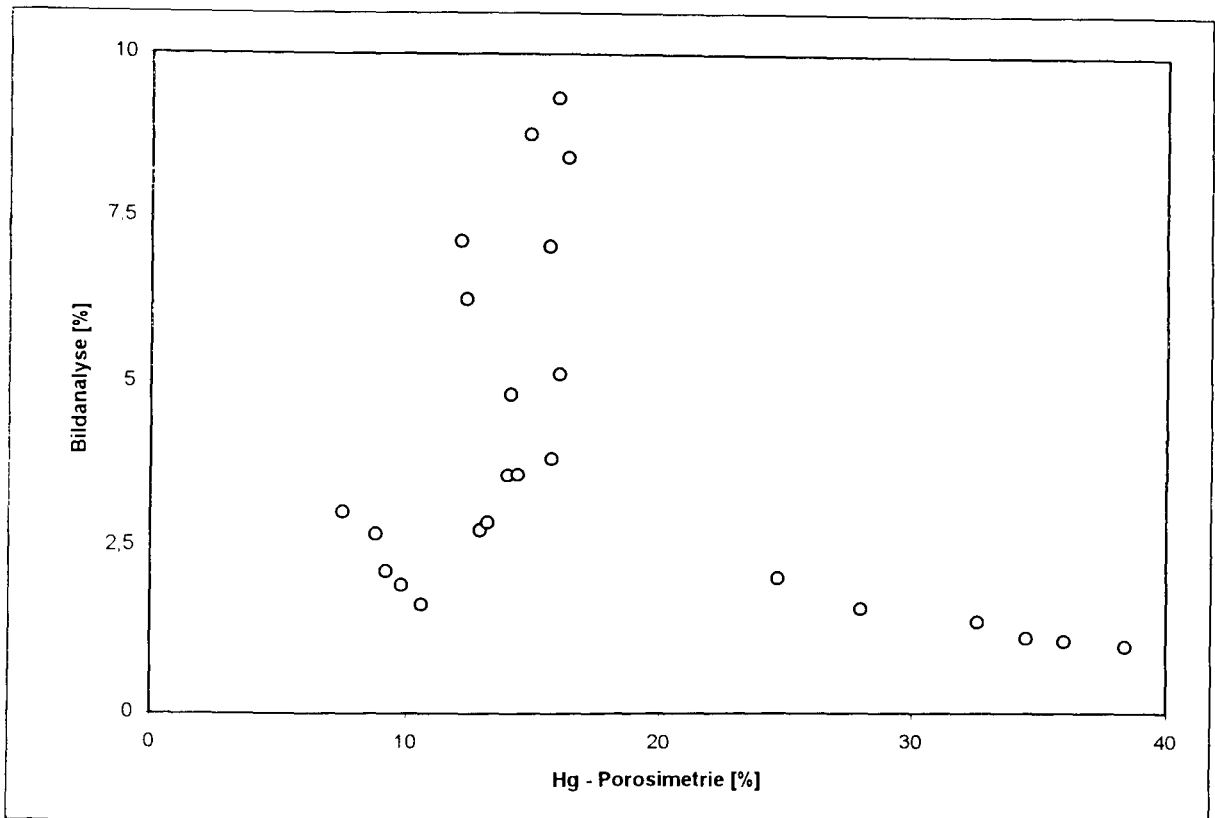


Bild 10: Zusammenhang zwischen den bildanalytisch bestimmten Porenvolumen und den mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Porenvolumen

5.1.1.2 Porenverteilung

Porenverteilungen wurden mit den folgenden Untersuchungsmethoden für verschiedene Porenradienbereiche ermittelt:

- | | |
|--------------------------------|---|
| - Stickstoffsorption | 0,00043 μm - 0,3 μm |
| - Quecksilberdruckporosimetrie | 0,004 μm - 7,5 μm |
| - Bildanalyse | 5 μm - 500 μm |

Der Einfluß des W/Z-Wertes auf die mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten Porenradienverteilungen ist exemplarisch in Bild 11 für Zementsteinproben, die 90 Tage hydratisiert wurden, dargestellt. In Bild 12 sind die Porenradienverteilungen von

Zementsteinproben, die mit einem W/Z-Wert = 0,55 hergestellt und unterschiedlich lang hydratisiert wurden, wiedergegeben.

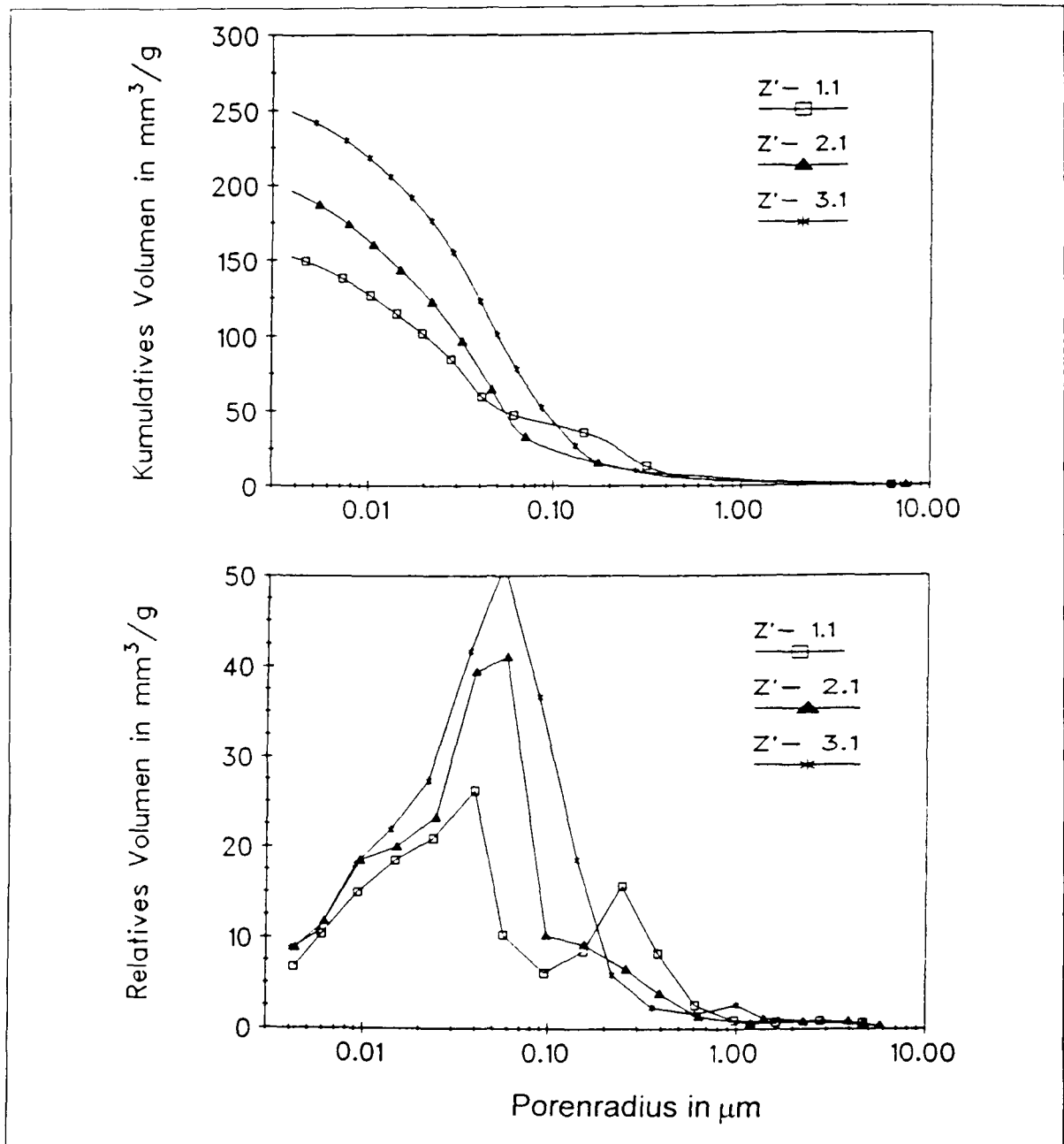


Bild 11: Mittels Hg-Porosimetrie ermittelte kumulative und differentielle Poren-radienverteilungen der mit W/Z-Werten von 0,45 ($Z'-1.1$), 0,55 ($Z'-2.1$) und 0,65 ($Z'-3.1$) hergestellten, 90 Tage hydratisierten Zementstein-proben.

Die in Bild 11 im oberen Teil dargestellten kumulativen Porenradienverteilungen zeigen eindeutig die bei der Diskussion der Gesamtporositäten als Vermutung geäußerten Zusammenhänge. So ist dem Bild zu entnehmen, daß die Zementsteinprobe, die mit dem W/Z-Wert von 0,65 hergestellt wurde die höchste Gesamtporosität aufweist, während die Porosität der mit W/Z-Wert 0,45 hergestellte Probe den geringsten Wert aufweist. Bei dieser Probe steigt die Porosität jedoch bereits bei Porenradien von $0,35\ \mu\text{m}$ an. Dieser Anstieg macht sich als Nebenmaximum in den im unteren Bildteil wiedergegebenen differentiellen Porenradienverteilungen bemerkbar. Vermutlich resultiert dieses Nebenmaximum aus Luft einschließen infolge der höheren Viskosität dieser Mischung, die bei den niedriger viskosen Vergleichsmischungen nicht auftreten.

Bei den Mischungen mit einem W/Z-Wert von 0,65 und 0,55 verlaufen die kumulativen Porenradienverteilungen bis zu Radien von $0,18\ \mu\text{m}$ identisch, dann steigt das Porenvolumen des mit dem höheren W/Z-Wert angemachten Zementleims bis zu Porenradien von etwa $0,02\ \mu\text{m}$ sehr stark an, während dieser Anstieg bei dem mit W/Z-Wert von 0,55 hergestellten Zementleim erst bei Porenradien von etwa $0,08\ \mu\text{m}$ beginnt. Bei dem Zementleim mit W/Z-Wert von 0,45 ist dieser Steilanstieg zu noch kleineren Porenradien verschoben.

Insgesamt kann also festgestellt werden, daß sowohl die Porenradienverteilungen als auch die Gesamtporositäten eine sehr starke Korrelation zum W/Z-Wert aufweisen. Je größer der W/Z-Wert, der für die Herstellung gewählt wurde, ist, desto stärker ist das Maximum der Porenradienverteilung zu größeren Poren verschoben und je größer fällt das Kapillarporenvolumen aus (Porenradienbereich von etwa $0,2\ \mu\text{m}$ bis $0,005\ \mu\text{m}$).

Der Einfluß der Hydratationsdauer auf die kumulative und differentielle Porenradienverteilung von Zementstein ist in Abbildung 12 wiedergegeben.

Den in Bild 12 dargestellten Porenradienverteilungen von Zementstein, der einerseits 7 Tage und andererseits 90 Tage hydratisiert worden ist, ist zu entnehmen, daß die Porenradienverteilung bis zu Porenradien von etwa $0,4\ \mu\text{m}$ identisch verlaufen.

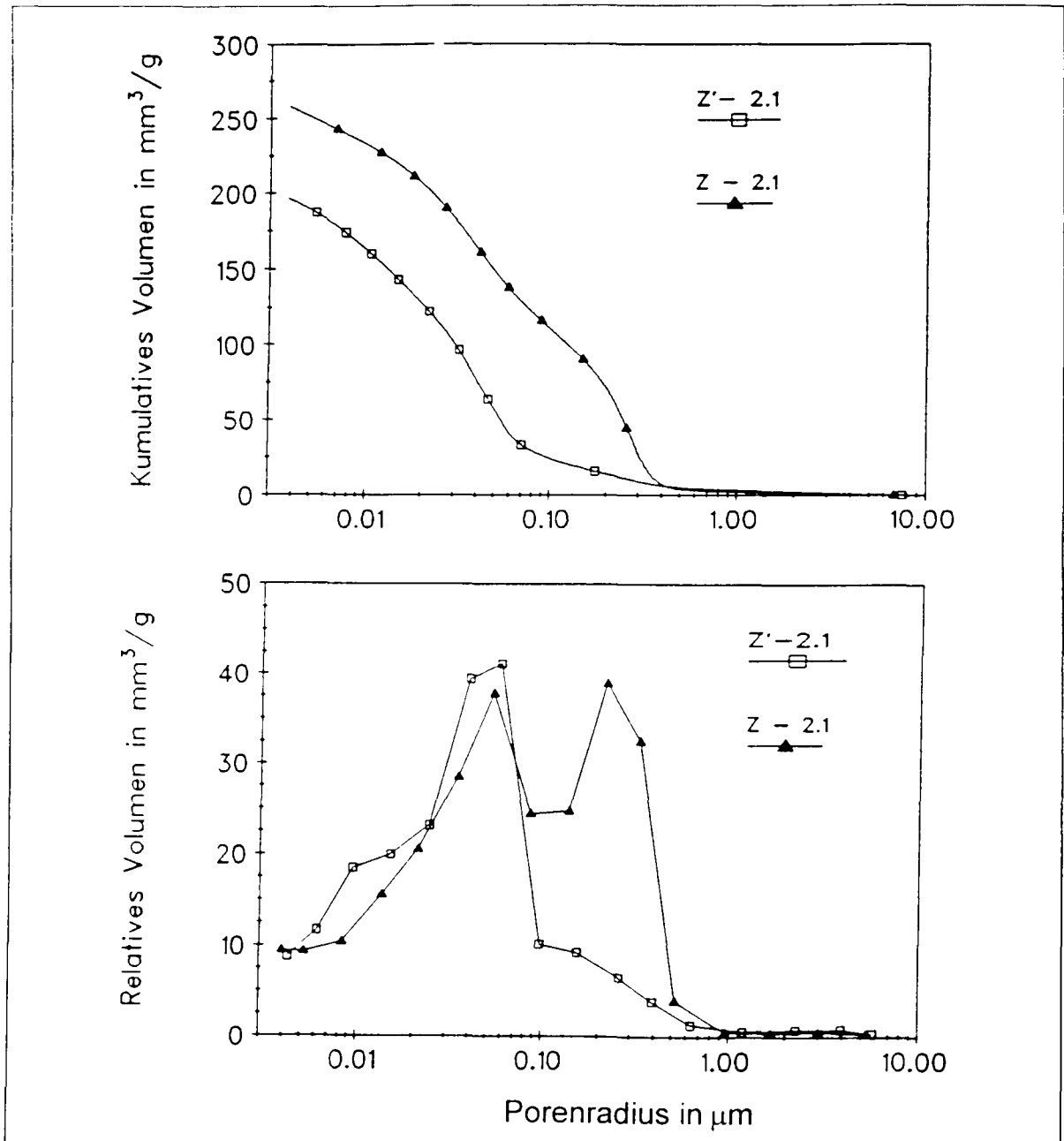


Bild 12: Mittels Hg-Pososimetrie ermittelte kumulative und differentielle Porenradienverteilungen der mit W/Z-Werten von 0,55 hergestellten und 7 (Z-2.1) bzw. 90 Tage (Z'-2.1) hydratisierten Zementsteinproben.

Zu kleinen Poren hin steigt die Porosität des nur kurzzeitig hydratisierten Zementsteins an, während der 90 Tage lang hydratisierte Zementstein diesen starken Anstieg erst im Radienbereich von 0,08 μm aufweist. D. h. bei

ausreichender Hydratation wachsen in immer stärkerem Maße Gelteilchen, von den unhydratisierten Zementpartikeln ausgehend, in die wassergefüllten Zwischenräume und verringern den Kapillarporenraum.

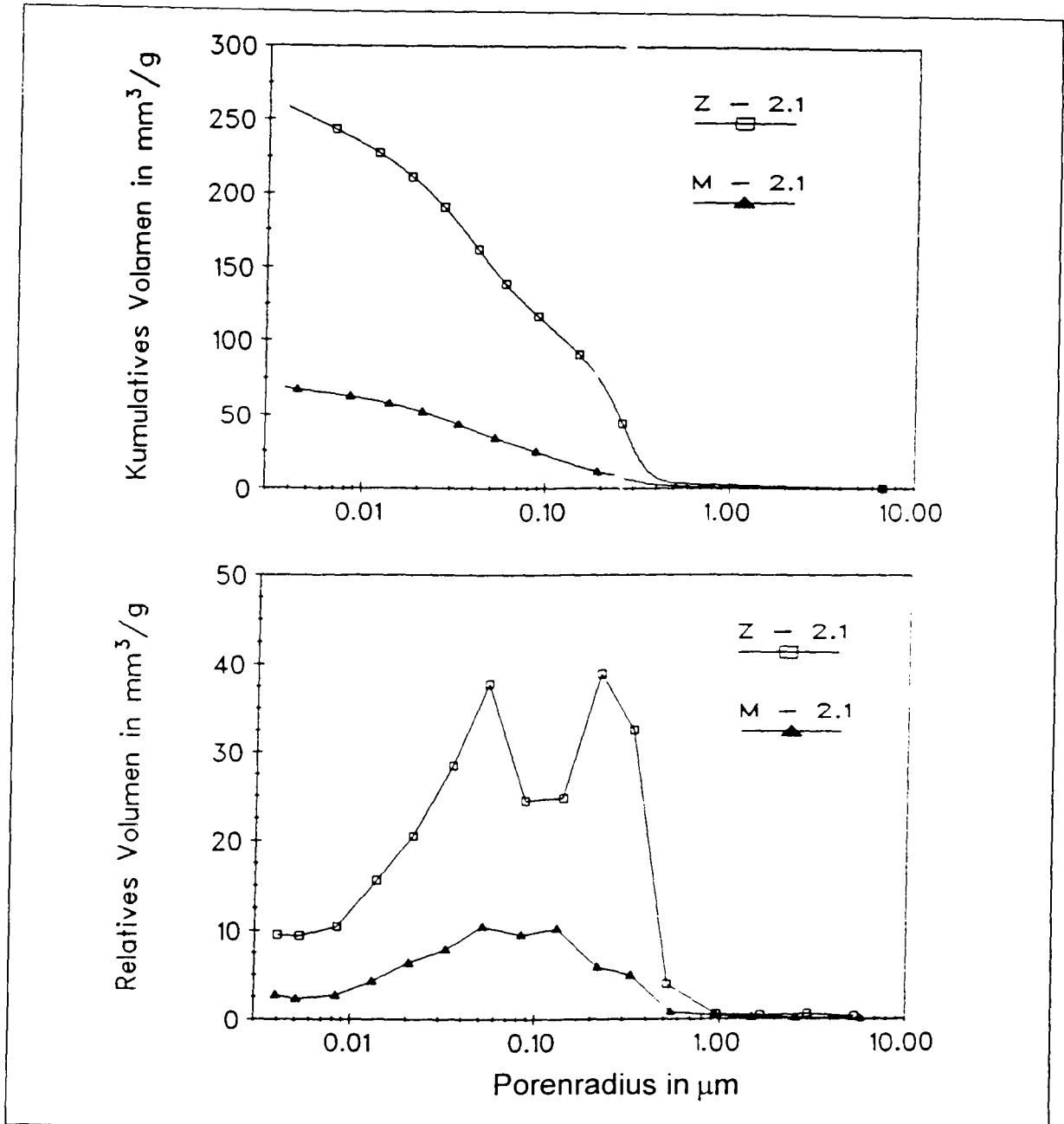


Bild 13: Mittels Hg-Pososimetrie ermittelte kumulative und differentielle Porenradienverteilungen der mit W/Z-Werten von 0,55 hergestellten und 7 Tage hydratisierten Zementstein- (Z-2.1) und Mörtelproben (M-2.1).

In Bild 13 sind die kumulativen und differentiellen Porenradienverteilungen von 90 Tage lang hydratisiertem Zementstein und von ebenfalls 90 Tage lang hydratisiertem Mörtel gegenübergestellt. Man erkennt, daß die kumulativen Radienverteilungen des Zementsteins und des Mörtels eine sehr große Ähnlichkeit aufweisen. Bei beiden Materialien steigt die Porosität bei Porenradien $< 0,09 \mu\text{m}$ sehr stark an. Die Verbundzonenporosität ist jedoch in diesen Darstellungen nicht eindeutig von der Matrixporosität zu trennen.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei dem Vergleich der Kurven von Zementstein- und Mörtelproben feststellbar, die mit einem W/Z-Wert von 0,55 hergestellt und nur 7 Tage hydratisiert wurden. Auch hier zeigen sowohl die kumulativen Kurven als auch die differentiellen Kurven untereinander eine sehr große Ähnlichkeit. Eine deutliche Trennung von Verbundzonen- und Matrixporosität ist hier ebenfalls nicht erkennbar.

Beim reinem Zementstein ist mit zunehmendem Hydratationsfortschritt eine deutliche Verschiebung der Porenradienverteilung hin zu kleineren Porenradien erfolgt. So weist die Zementsteinprobe, bei der die Hydratation nach 7 Tagen abgebrochen wurde, ein deutliches Maximum im Porenradienbereich zwischen $0,1$ und $1 \mu\text{m}$ auf, während bei der Probe mit einer Hydratationsdauer von 90 Tagen in diesem Porenradienbereich das Porenvolumen deutlich reduziert ist und das Maximum im Bereich feinerer Poren mit einem Radius zwischen $0,01 - 0,1 \mu\text{m}$ lokalisiert ist. Die Unterschiede bei den Porenradienverteilungen zwischen den Mörtelproben mit unterschiedlichem Hydratationsgrad sind deutlich geringer als beim Zementstein. So verbleibt beim Mörtel auch bei den 90 Tage hydratisierten Proben noch ein Maximum im Porenradienbereich $0,1 - 1 \mu\text{m}$. Das Porenvolumen in diesem Porenbereich ist nach [36] unter anderem auf die Kontaktzonenporosität zwischen Zuschlag und Zementstein zurückzuführen.

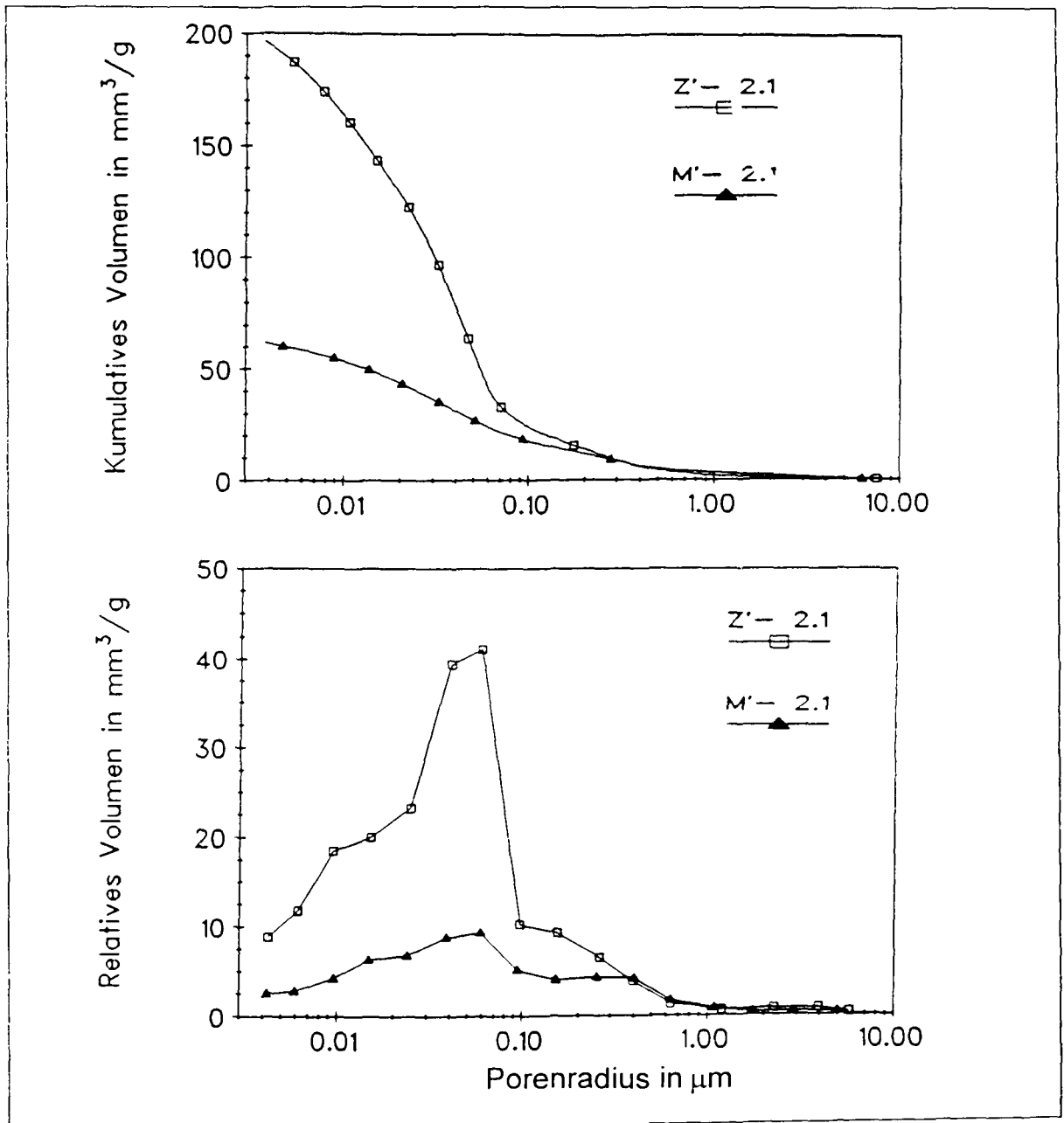


Bild 14: Mittels Hg-Pososimetrie ermittelte kumulative und differentielle Porenradienverteilungen der mit W/Z-Werten von 0,55 hergestellten und 90 Tage hydratisierten Zementstein- (Z'-2.1) und Mörtelproben (M'-2.1).

Die Auswirkungen zusätzlich eingebrachter künstlicher Luftporen auf die Porenradienverteilungen ist exemplarisch in Bild 15 für Mörtelproben, die mit einem W/Z-Wert von 0,45 hergestellt wurden, wiedergegeben.

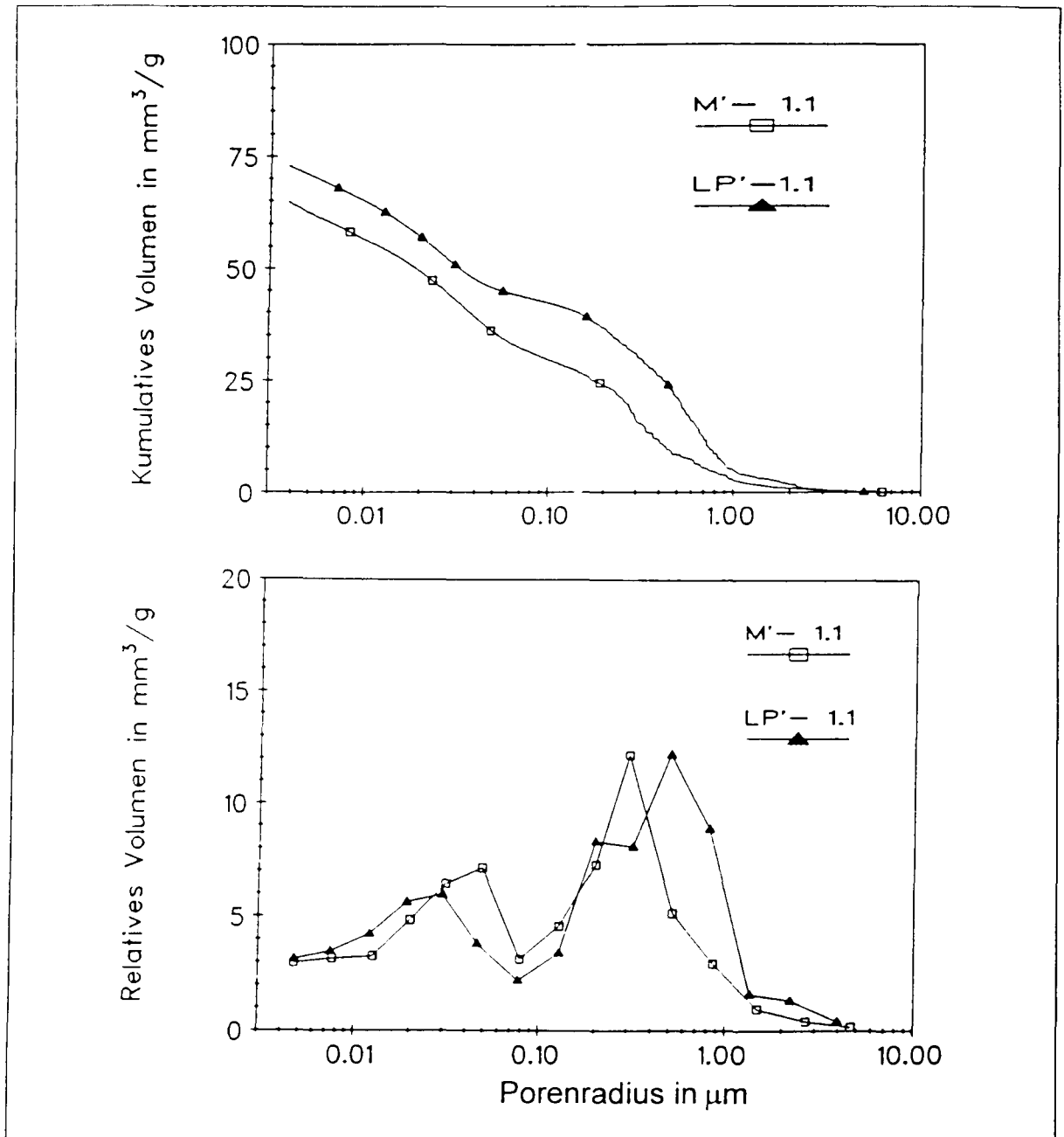


Bild 15: Porenradienverteilungen von Mörtelproben mit einem W/Z-Wert = 0,45 mit Luftporenbildner (LP) und ohne Luftporenbildner (M).

Den Verläufen der kumulativen Porenradienverteilungen ist zu entnehmen, daß die mit Luftporenbildner versetzte Mörtelprobe ab einem Porenradius von $1\text{ }\mu\text{m}$ einen steileren Anstieg aufweist als die Mörtelprobe, die ohne Luftporenbildner hergestellt worden ist. Im weiteren Verlauf zeigen die Proben ab etwa $0,2\text{ }\mu\text{m}$ Porenradius einen parallelen Verlauf. Vermutlich ist das Verzweigen der Kurven ab einem Porenradius von $1\text{ }\mu\text{m}$ damit zu erklären, daß über Poren dieser Größe die eingeführten Luftporen mit Quecksilber gefüllt werden und dieser Füllmechanismus etwa abgeschlossen ist, wenn Quecksilber in Poren mit Radien von $0,2$ bis $0,3\text{ }\mu\text{m}$ eindringen kann.

Das erreichte Endvolumen der beiden Proben unterscheidet sich um rd. 10 mm^3 pro Gramm. Diese Volumendifferenz entspricht dem Volumen der eingeführten Luftporen. Diese Vorgänge sind aus dem Verlauf der differentiellen Porenradien jeweils deutlich abzuleiten. Auch hier wird erkennbar, daß die Luftporen über Kapillaren mit Durchmessern von rd. $1,3\text{ }\mu\text{m}$ gefüllt werden und dieser Füllmechanismus abgeschlossen ist, wenn Quecksilber in die Luftporen über Kapillaren mit Durchmesser von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ eingepreßt wird.

Im weiteren Verlauf der Kurven (Porenradienbereich $0,00375$ bis $0,2\text{ }\mu\text{m}$) sind die differentiellen Porenradienverteilungen sehr ähnlich, woraus zu schlußfolgern ist, daß die Mikrostruktur der Materialien in diesem Porenradienbereich von der Einführung künstlicher Luftporen nicht beeinflusst wird.

Aus den durchgeführten Stickstoffsorptionsmessungen, deren Ergebnisse im Anhang wiedergegeben sind, wurden durch die Anwendung der Kelvin-Gleichung neben den spezifischen Oberflächen auch die Porenradienverteilungen bestimmt.

Die bildanalytisch für den Grobporenbereich ermittelten Porengrößenverteilungen sind ebenfalls im Anhang wiedergegeben.

5.1.2 Oberflächenkennwerte

Die spezifische Oberfläche wurde mit der Quecksilberporosimetrie, der Stickstoffsorption und bildanalytisch untersucht. Die mit den verschiedenen Untersuchungsmethoden ermittelten Oberflächenkenndaten sind im Anhang in Tabelle 2 zusammenfassend dargestellt.

Die aus Quecksilberporosimetriedaten errechneten Oberflächenwerte sind in Abhängigkeit vom W/Z-Wert und der Hydratationsdauer in Bild 16 wiedergegeben. In Bild 17 sind die entsprechenden Werte bezogen auf den Zementsteinanteil dargestellt.

Dem Bild 16 ist zu entnehmen, daß die Proben mit zunehmendem Zementsteingehalt - also von Beton über Mörtel zum reinen Zementstein zunehmend - erwartungsgemäß eine deutliche Zunahme der spezifischen Oberflächen aufweisen.

Interessant ist auch, daß beim Beton die spezifischen Oberflächen im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle drei W/Z-Werte etwa gleich groß sind. Beim Mörtel zeigen sowohl die 7 Tage als auch die 90 Tage lang hydratisierten Proben eine leichte Zunahme der spezifischen Oberflächen mit dem W/Z-Wert. Diese Zunahme ist bei den 90 Tage lang hydratisierten Proben deutlicher ausgeprägt als bei den 7 Tage lang hydratisierten Proben.

Bei dem Zementstein ergibt sich eine quasi lineare Erhöhung der spezifischen Oberfläche mit dem W/Z-Wert bei den 7 Tage lang hydratisierten Proben. Bei den 90 Tage lang hydratisierten Proben ist dieser Anstieg viel stärker ausgeprägt und nicht linear.

Die bei dem geringen W/Z-Wert von 0,45 jeweils 90 Tage lang hydratisierten Proben weisen kleinere spezifische Oberflächen auf als die entsprechenden, nur 7 Tage lang hydratisierten Proben. Bei den höheren W/Z-Werten sind diese Verhältnisse fast immer umgekehrt.

Eigentlich war zu erwarten, daß die 90 Tage lang hydratisierten Proben tatsächlich eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen, da der Anteil an feinsten

Kapillarporen, die den Hauptbeitrag zur spezifischen Oberfläche ergeben, mit fortschreitender Hydratation zunimmt. Dies trifft auch bei den Zementsteinproben, die mit W/Z-Wert von 0,55 bzw. 0,65 hergestellt worden sind, zu und erklärt auch, warum die spezifischen Oberflächen der Mörtelproben und Betonproben, die mit dem gleichen W/Z-Werten hergestellt wurden, diesen Einfluß zeigen. Bei dem W/Z-Wert von 0,45 ist der Radius der feinen Kapillarporen offenbar bereits so gering, daß hier das Quecksilber nicht mehr eindringen kann und dies nur bei den 7 Tage lang hydratisierten Proben möglich ist.

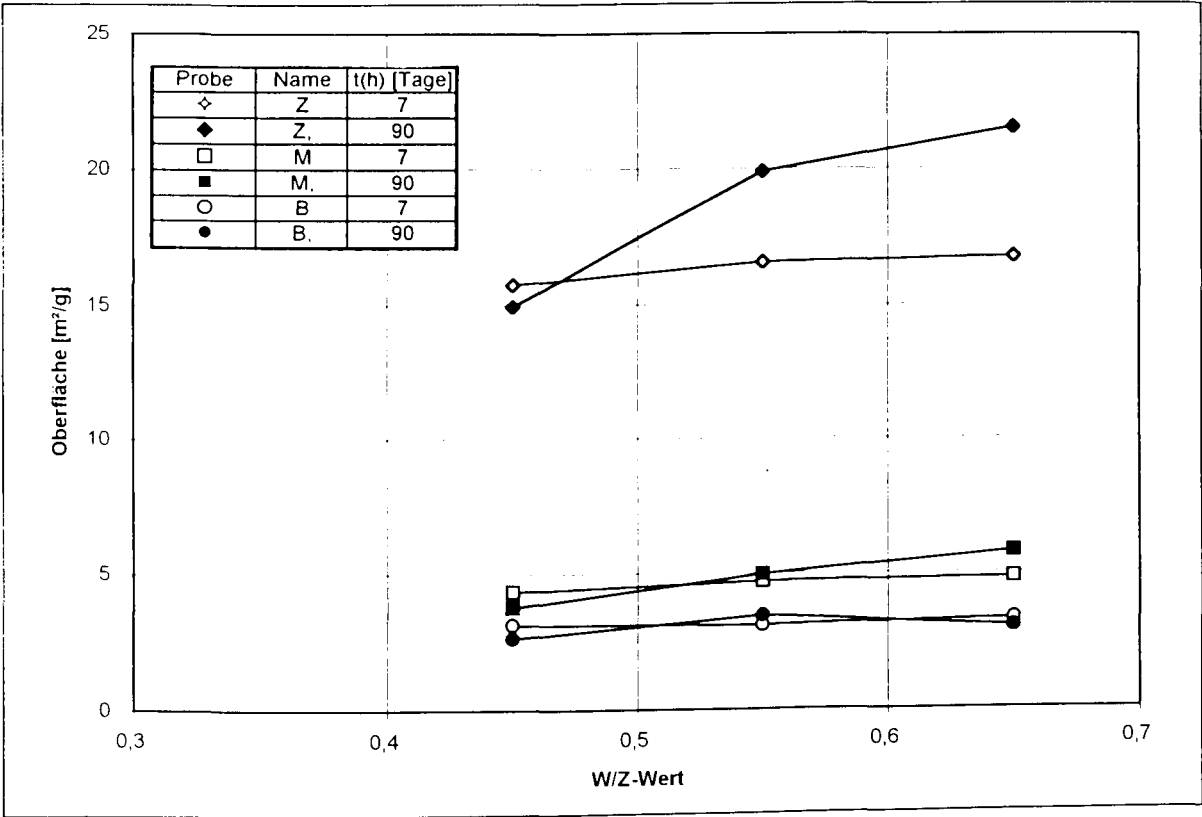


Bild 16: Innere Oberflächenkennwerte von Zementstein-, Mörtel- und Betonproben in Abhängigkeit vom W/Z-Wert, aus den Quecksilberporosimetriemessungen ermittelt.

In Bild 17, in dem die spezifischen Oberflächen, die mit der Quecksilberporosimetrie ermittelt wurden, in der gleichen Abhängigkeit wie in Bild 16 - jedoch auf den Zementsteingehalt bezogen - dargestellt sind, kann man

entnehmen, daß die auf den Zementsteingehalt bezogene innere Oberfläche des Betons geringfügig unter der des Mörtels liegt. Demgegenüber weist der Zementstein etwa 50 - 100 % höhere Oberflächenkennwerte auf. Als Grund hierfür kann nur vermutet werden, daß die effektiven W/Z-Werte nicht dem tatsächlich verwendeten Mischungsverhältnis entsprechen, sondern daß im Mörtel bzw. im Beton ein Teil des Wassers zur Benetzung der Zuschlag- bzw. Sandoberflächen dem Zementleim entzogen war, so daß sich hier effektiv niedrigere W/Z-Werte ergeben haben als beim Zementstein und dieser daher einen höheren, mit der Quecksilberporosimetrie erfaßbaren, Kapillarporenanteil enthält als die entsprechenden Zementsteinmatrixe des Mörtels und des Betons.

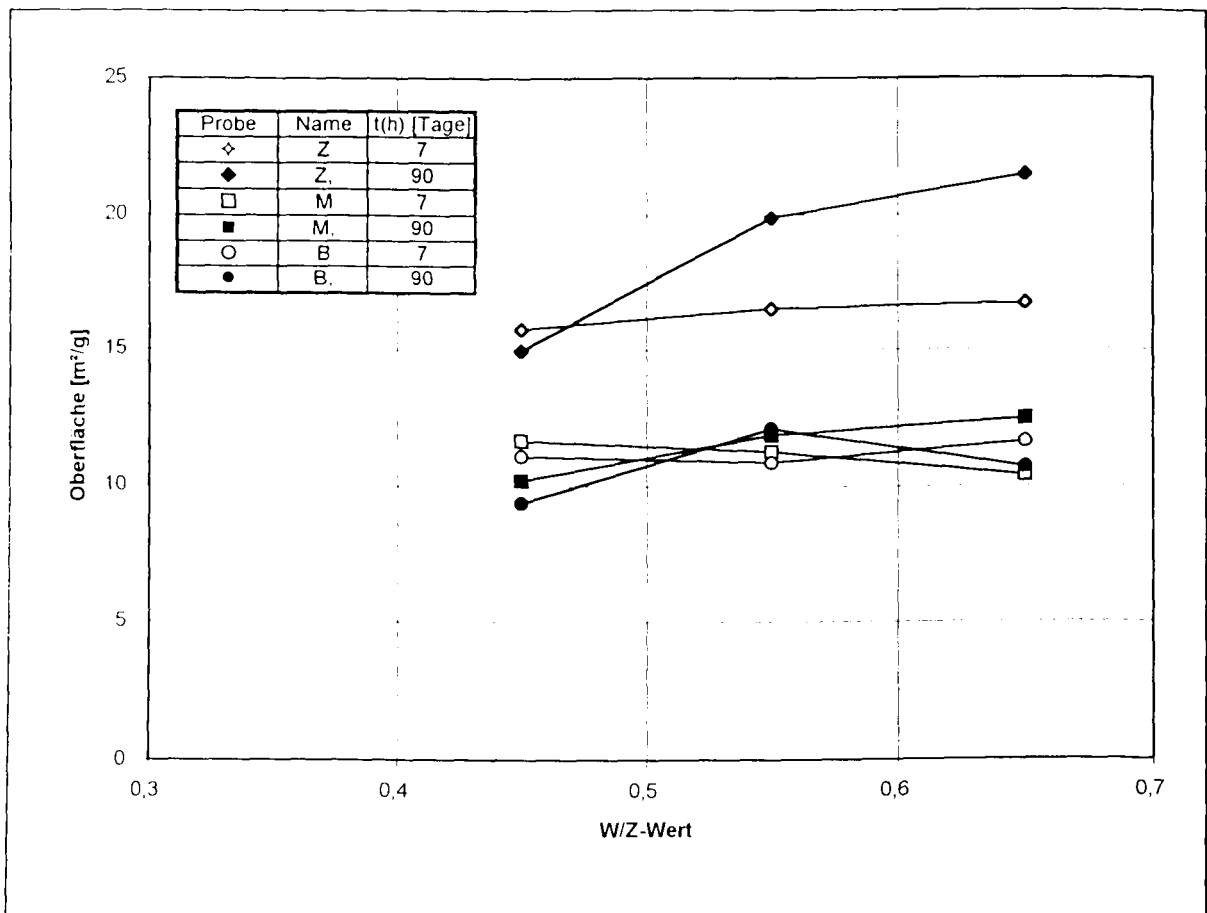


Bild 17: Innere Oberflächen bezogen auf den Zementsteinanteil der Mörtel und Betonproben für Proben mit einer Hydrationsdauer von 7 Tagen und 90 Tagen.

In Bild 18 sind die mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmten Oberflächen für Mörtel (M-Proben) und für Mörtel mit LP-Zusatz (LP-Proben) in Abhängigkeit vom W/Z-Wert dargestellt.

Dem Bild kann man entnehmen, daß die mit einem W/Z-Wert von 0,45 mit Luftporenbildnern hergestellten Proben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit hinsichtlich der spezifischen Oberfläche nicht von den entsprechenden ohne Luftporenbildner hergestellten Proben unterscheiden.

Beim W/Z-Wert von 0,55 liegt der mit Luftporenbildnern hergestellte Mörtel hinsichtlich seiner spezifischen Oberflächen nach 7-tägiger Hydratation etwas unter dem ebenfalls 7 Tage hydratisierten Mörtel ohne Zusatz der Luftporenbildner.

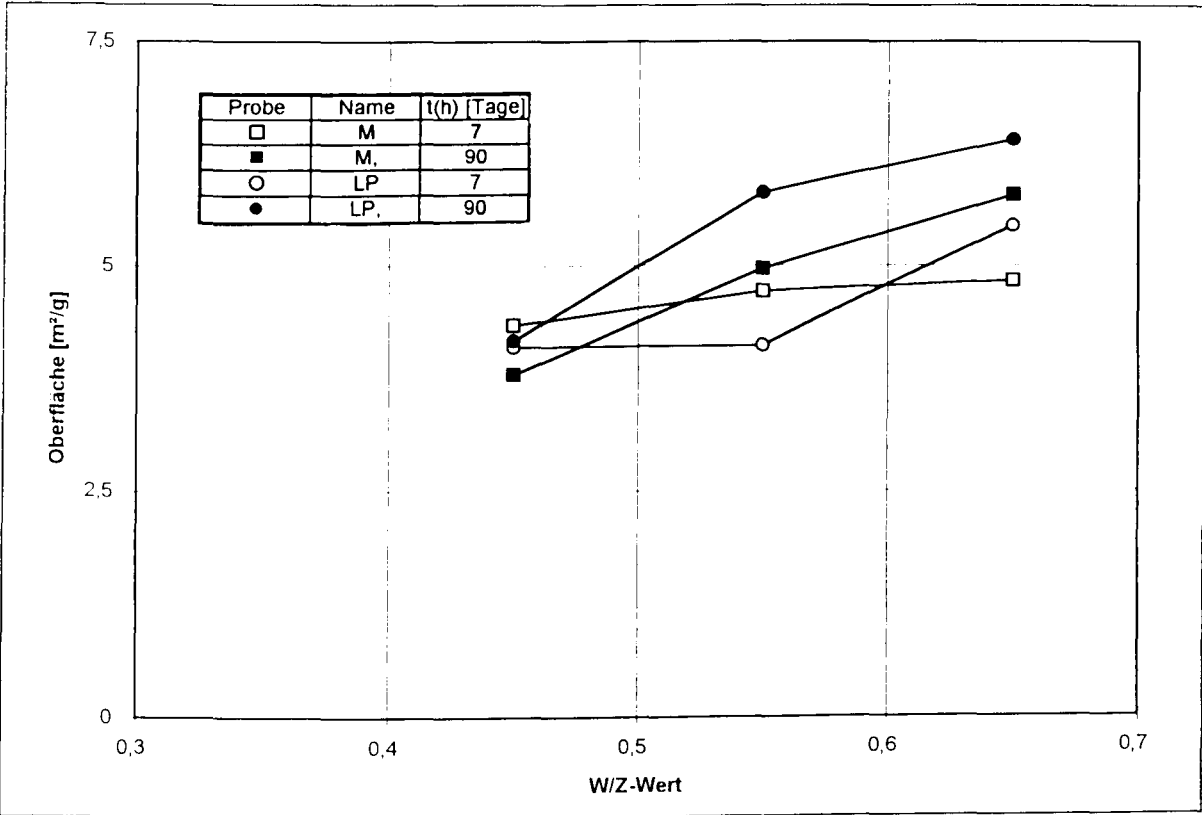


Bild 18: Innere Oberfläche von Mörtelproben mit und ohne Luftporenbildner.

Bei den entsprechenden Proben, die 90 Tage hydratisiert worden sind, weist der mit Luftporenbildnern versetzte Mörtel eine deutliche höhere spezifische Oberfläche auf, als der entsprechende Mörtel ohne Luftporenbildner. Erklärt werden könnte dies dadurch, daß ein Teil der Luftporen über sehr feine Kapillaren gefüllt wird, wodurch ein sehr hoher Volumenanteil dieser Kapillar mit entsprechend hohem Oberflächenanteil vorgetäuscht wird. Das gleiche gilt auch für die Proben, die mit dem W/Z-Wert von 0,65 hergestellt wurden. Hier liegt auch die spezifische Oberfläche der nur 7 Tage hydratisierten, mit Luftporenbildner versetzten Proben über den Proben ohne Luftporenbildner, was auf den gleichen Mechanismus zurückgeführt werden kann.

Stickstoffsorptionsmessungen wurden nur an Zementstein- und Mörtelproben durchgeführt, da Beton für diese Meßmethode aufgrund der großen Zuschlagsgröße zu heterogen ist. Die mit der Stickstoffsorption ermittelten spezifischen Oberflächen sind in Bild 19 in Abhängigkeit vom W/Z-Wert dargestellt.

Dem Bild kann man entnehmen, daß die spezifischen Oberflächen deutlich mit dem Zementsteingehalt der unterschiedlichen Proben korrelieren. Beton weist die geringsten spezifischen Oberflächen auf, Mörtel demgegenüber etwas höhere und der reine Zementstein erwartungsgemäß die höchsten spezifischen Oberflächen. Auch bei diesen Kennwerten ist eine leichte Tendenz zu erkennen, daß die spezifischen Oberflächen mit zunehmendem W/Z-Wert - jedenfalls bei Mörtel und beim Beton - zunehmen. Beim Zementstein ist dieses Verhalten nicht so deutlich ausgeprägt.

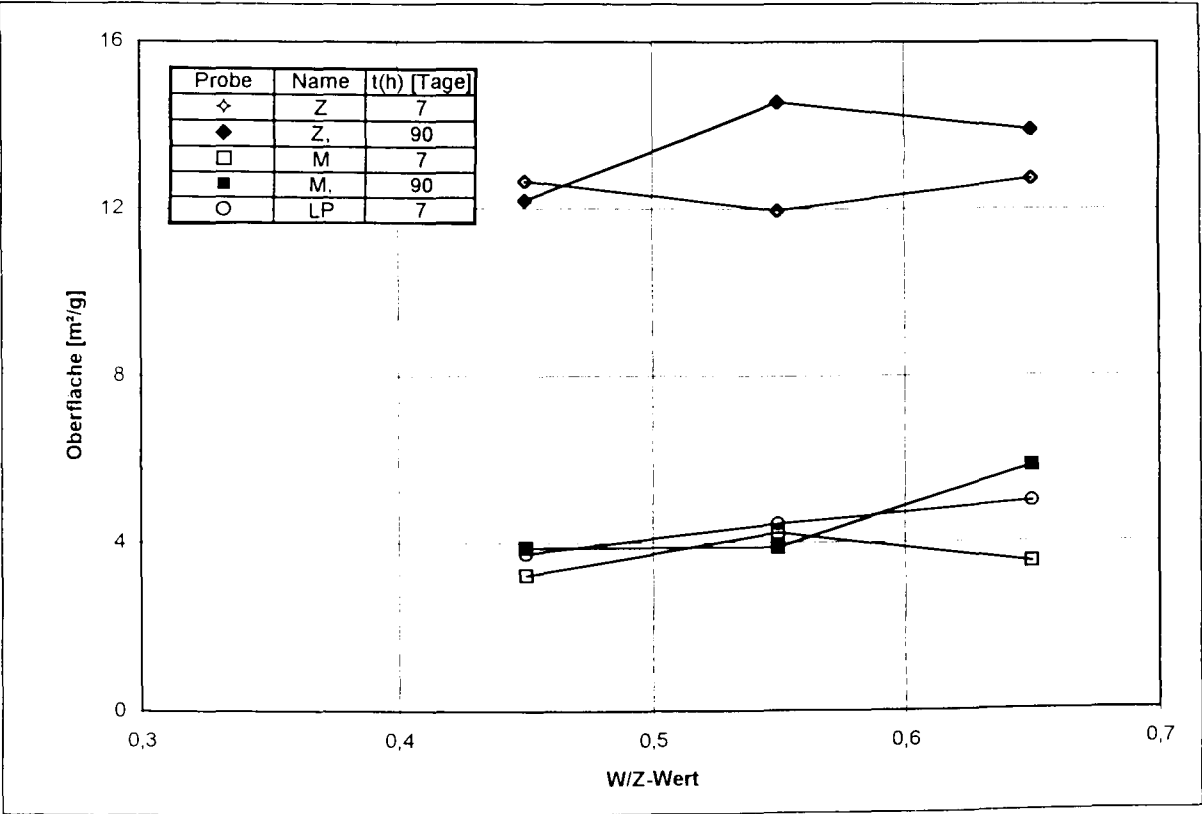


Bild 19: Abhängigkeit der mittels Stickstoffsorption bestimmten Oberflächenwerte vom W/Z-Wert und von der Hydrationsdauer der Zementstein- und Mörtelproben.

Beim Zementstein ist darüber hinaus erkennbar, daß die spezifische Oberfläche bei den Proben mit den höheren W/Z-Werten im Zuge des Hydrationsfortschritts zunimmt. So weisen jeweils die 90 Tage hydratisierten Proben deutlich höhere spezifische Oberflächen auf, als die nur 7 Tage hydratisierten Zementsteine. Dies gilt aber auch für die Mörtel- und Betonproben. Beim W/Z-Wert von 0,45 unterscheiden sich die spezifischen Oberflächen der Proben, die 7 Tage hydratisiert worden sind, von den Proben, die 90 Tage hydratisiert worden sind, kaum. Offenbar wird der Hydrationsprozeß bei diesem geringen W/Z-Wert durch die mit fortschreitender Hydratation einsetzende Selbstauströcknung bereits nach 7 Tagen und dann mit zunehmender Zeit stärker abgebremst.

Die Korrelation zwischen den mittels Stickstoffsorption und den mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten Oberflächenwerte ist in Bild 20 für alle Zementstein- und Mörtelproben wiedergegeben.

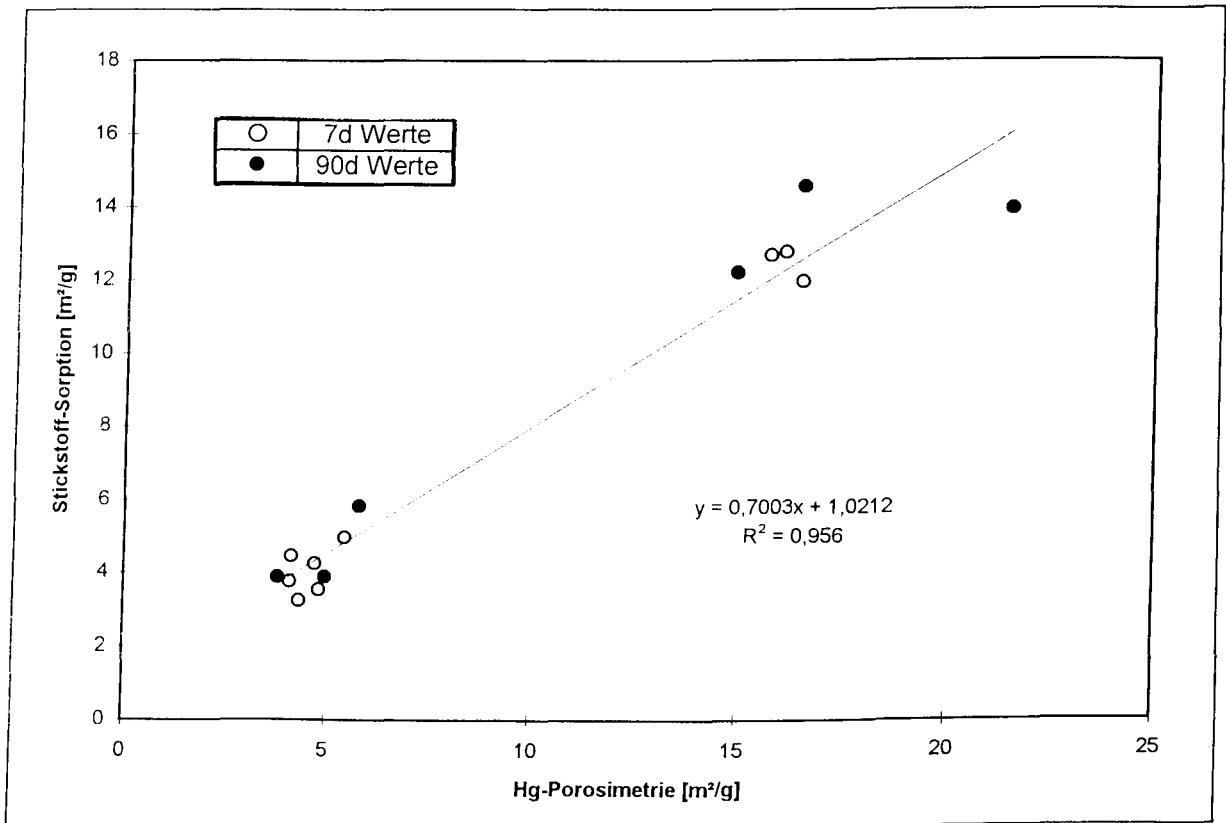


Bild 20: Zusammenhang zwischen den mittels Stickstoffsorption und Quecksilberporosimetrie bestimmten Oberflächenkennwerten.

Aus Bild 20 geht hervor, daß die mittels Quecksilberporosimetrie und mittels Stickstoffsorption gemessenen spezifischen Oberflächen einen vergleichsweise engen linearen Zusammenhang aufweisen. Entgegen den üblichen Erwartungen sind die mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten spezifischen Oberflächen jeweils deutlich höher als die mittels Stickstoffsorption ermittelten Werte. Den üblichen Erwartungen nach müßten durch die N_2 -Sorption die sehr feinen hochdispersen Gelteilchen vollständig erfaßt werden; mittels Quecksilberporosimetrie nur die gröberen Kapillarporen: Quecksilber dringt in Kapillaren mit Radien von max. 3,75 nm ein, während Stickstoffmoleküle noch in

Hohlräumen von 0,4 nm angelagert werden können. Offenbar werden die hohen, mittels Quecksilberporosimetrie gemessenen spezifischen Oberflächen dadurch erzeugt, daß größere Kapillaren und Hohlräume über die feinsten, mittels dieser Meßmethode noch erfaßbaren Kapillaren von 3,75 nm gefüllt werden. Hierdurch wird ein sehr viel höherer Porenanteil mit Porenradien von 3,75 nm und entsprechend höhere spezifische Oberflächen gemessen, als wirklich in dem Zementstein enthalten sind. Tatsächlich kann man jedoch aus diesen Meßwerten schlußfolgern, daß die mittels Quecksilberporosimetrie erfaßbaren Oberflächen ein Maß für die Dispersivität des Zementsteins darstellen.

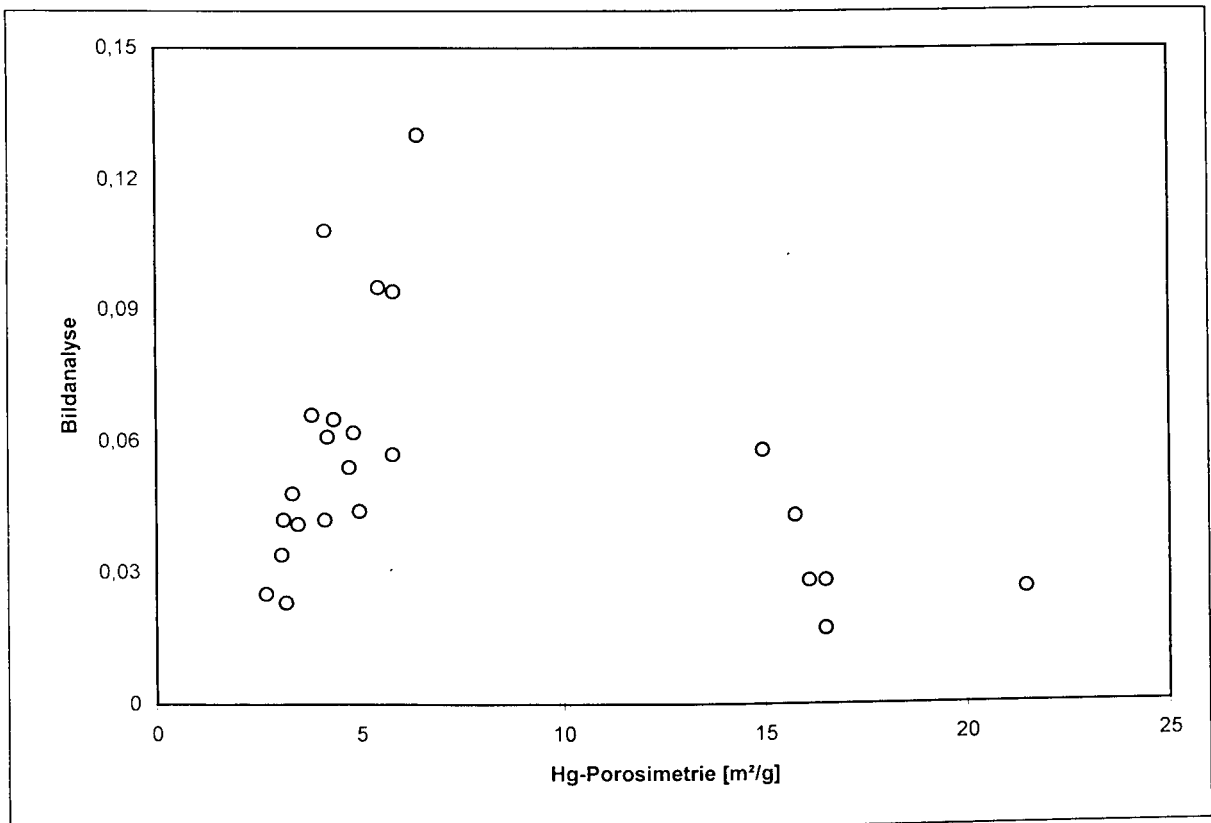


Bild 21: Zusammenhang zwischen den mittels Quecksilberporosimetrie und bildanalytisch bestimmten Oberflächenkennwerten.

Mit Hilfe der Bildanalyse wurde jeweils der Umfang aller Poren pro Meßfeld ermittelt und auf die Fläche des Meßfeldes bezogen. Der Gesamtumfang pro Fläche entspricht der Oberfläche pro Volumen. Aus dem Bild 21 geht hervor, daß zwischen den bildanalytisch bestimmten inneren Oberflächen der Grobporen und den mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten inneren Oberflächen keine eindeutige Korrelation besteht. Vermutlich liegt das daran, daß - anders als zwischen Hg-Porosimetrie und N₂-Sorption - keine ähnlichen, größeninvarianten Strukturelemente durch die unterschiedlichen Verfahren erfaßt und abgebildet werden.

5.1.3 Verbundenheit der Porensysteme

Aussagen über die Verbundenheit größerer Bereiche eines Porensystems sowie die Verknüpfung der auf unterschiedliche Entstehungsprozesse zurückzuführenden Porenteilsysteme sollten im Rahmen dieser Arbeit in erster Linie durch bildanalytische Auswertung lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Bilder erfolgen.

In dem lichtmikroskopisch erfaßbaren Porengrößenbereich, dessen Auflösungsgrenze bei der Fluoreszenzmikroskopie in der Größenordnung von 5 µm liegt, waren nur überwiegend kugelförmige Einzelporen und Mikrorisse detektierbar, die meistens keine erkennbare Verbindung untereinander aufwiesen (siehe Bild 22).

Unterschiede in der Kapillarporosität größerer Bereiche, die wahrscheinlich auf lokale Unterschiede des W/Z-Wertes zurückzuführen sind, waren im lichtmikroskopischen Bild zwar qualitativ zu erkennen (siehe Bild 23) jedoch nicht quantitativ auszuwerten.

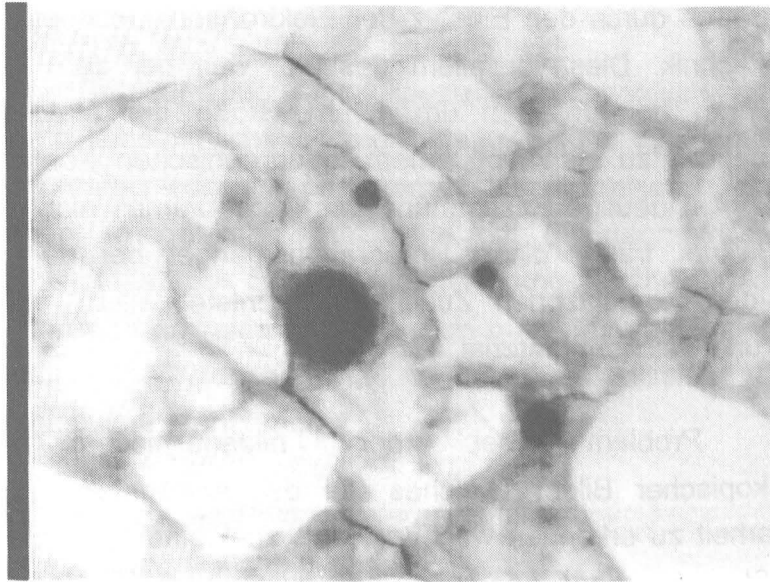


Bild 22: Mikroskopische Dünnschliffaufnahme einer Mörtelprobe unter Auflicht - Fluoreszenzanregung (Zuschlagkörner: weiß, Zementsteinmatrix: grau, Poren und Risse: schwarz)

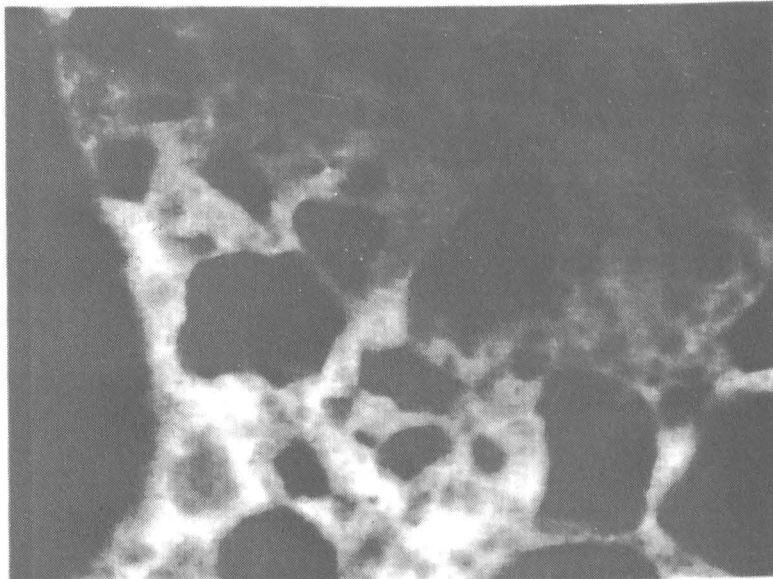


Bild 23: Mikroskopische Dünnschliffaufnahme einer Mörtelprobe unter Auflicht - Fluoreszenzanregung (Zuschlagkörner: schwarz, Zementsteinmatrix mit hoher Kapillarporosität: hellgrau, Zementsteinmatrix mit niedriger Kapillarporosität: dunkelgrau)

Die erhoffte Erweiterung des bildanalytisch erfaßbaren Porenradienbereiches hin zu kleineren Porengrößen durch den Einsatz der Elektronenmikroskopie scheiterte an der Präparationstechnik. Dies vor allem deshalb, weil bei dem angewendeten Präparationsverfahren bei Objekten um 1 μm Größe der Materialkontrast im Rückstreuielektronenbild zu stark von einem topographischen Kontrast überlagert wurde, so daß eine eindeutige Bestimmung des Porenraumes nicht mehr möglich war. Besonders stark traten diese Präparationsmängel bei den Mörtel- und Betonproben in den Kontaktzonen Zuschlag/Zementstein, d.h., an der Grenze zwischen hartem und weichem Material, auf.

Ein weiteres Problem bei der bildanalytischen Auswertung elektronenmikroskopischer Bilder (welches bei der Antragstellung nicht in der erforderlichen Klarheit zu erkennen war) war, daß zum einen größere Poren nicht mehr mit erfaßt werden können und zum anderen der Meß- und Bildverarbeitungsaufwand - aufgrund der sehr kleinen Einzelmeßfelder - zum Erreichen einer repräsentativen Gesamtmeßfläche zu hoch ist, um dies im Rahmen der vorliegenden Arbeit im erforderlichen Umfang durchführen zu können.

Deshalb wurden bildanalytische Auswertungen von elektronenmikroskopischen Bildern hinsichtlich der Verbundenheit einzelner Phasen, die beispielsweise von Bentz und Jennings /37/ an reinen Calciumsilkathydrat-Proben ermittelt wurden und die zu diesem Zweck ein "Verbundenheitsmaß" eingeführt haben für die weitere Diskussion in dieser Arbeit übernommen.

Aus der bei Sorptionsmessungen auftretenden Hysterese zwischen Adsorptionsisotherme und Desorptionsisotherme lassen sich nach /38,39/ ebenfalls Aussagen über die Porengeometrie und die Vernetzung des Porensystems herleiten. Die Kapillarkondensation in einem stark verzweigten Porensystem ist verzögert reversibel, besonders wenn große Poren nur über kleinere Poren zugänglich sind.

Eine Aussage über den Grad der Vernetzung bzw. Verästelung des Porensystems ist außerdem durch die Bestimmung der fraktalen Dimension des Porenvolumens und der Porenoberfläche möglich, d.h. je weiter die fraktalen Dimensionen über den euklidischen Dimensionen liegen um so stärker ist ein Porensystem verzweigt.

5.1.4 Fraktaler Charakter der Porosität und der Oberfläche

Einer fraktalen Struktur liegt als spezielle geometrische Eigenschaft die skaleninvariante Selbstähnlichkeit zugrunde [40,41]. Werden skaleninvariante Strukturen bei unterschiedlichen Größenmaßstäben analysiert, so werden immer wieder die selben Grundelemente gefunden, d.h. der geometrische Parameter ist eine Funktion des Maßstabes oder der Vergrößerung. Solche Strukturen lassen sich durch die Einführung der fraktalen Dimension quantitativ beschreiben. Die fraktale Dimension kann im Gegensatz zur normalen euklidischen Dimension auch gebrochene Zahlenwerte annehmen.

Allgemein läßt sich folgendes Potenzgesetz formulieren:

$$N = b^D$$

Die Dimension D ist nicht nur für n -dimensionale Räume und Elemente der euklidische Geometrie definiert, sondern auch für selbstähnliche Objekte.

Entsprechend den euklidischen Dimensionen $D = 1$ für Linie; $D = 2$ für Fläche und $D = 3$ für Körper bzw. Volumen unterscheidet man Linienfraktale, Flächenfraktale und Massenfraktale.

Die fraktalen Dimensionen liegen für Linienfraktale D_l und für Oberflächenfraktale D_o im Regelfall über den entsprechenden euklidischen Dimensionen, aber unter den nächst höheren Dimensionen:

$$1 < D_l < 2$$

$$2 < D_o < 3$$

Für poröse Strukturen bedeutet dieses, daß die Struktur um so stärker verzweigt ist, je größer die fraktale Dimension der Oberfläche ist.

Die fraktale Dimension von Massenfraktalen D_m liegt unter der Volumendimension 3, da bei porösen Körpern aus den äußeren Abmessungen immer ein größeres

Volumen ermittelt wird, als tatsächlich von Masse erfüllt ist. Je stärker D_m vom Wert 3 abweicht, um so unregelmäßiger (verzweigter) ist die Struktur des Körpers /42/.

Die fraktale Dimension einer porösen Struktur läßt sich unter anderem aus der Porenradienverteilung bestimmen.

Untersuchungen zum fraktalen Charakter und zur fraktalen Dimension der Porosität und der Oberfläche zementgebundener Baustoffe wurden unter anderem von /42,43,44/ mittels Röntgenkleinwinkelstreuung durchgeführt. Dabei können die submikroskopischen, skaleninvarianten Unregelmäßigkeiten der inneren Oberfläche und des Porenvolumens für den Porenbereich von 0,1 nm bis 100 nm erfaßt werden. Die fraktale Dimension läßt sich bei dieser Methode aus der Streukurve mit nur einer Messung und nur einem Maßstab (Wellenlänge) bestimmen.

Von Kriechbaum /42/ wurde die fraktale Dimension an Zementsteinproben nach Hydratationszeiten von 1 bis 28 Tagen bestimmt. Dabei wurde mit zunehmender Hydratationsdauer eine Erhöhung der massenfraktalen Dimension D_m von 1,9 auf 2,8 festgestellt. Begründet wird diese Änderung der fraktalen Dimension mit einer zunehmenden Unregelmäßigkeit der Massenverteilung des hydratisierten Zementsteins mit zunehmenden Alter. Die hohen Werte der flächenfraktalen Dimension (2,9-2,7) deuten auf eine raue und poröse Oberflächenstruktur hin. Mit zunehmenden Alter ist nur ein geringer Trend zu niedrigeren Werten, d.h. zu weniger rauen Oberflächen zu erkennen.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Ermittlung der fraktalen Dimension aus Sorptionsmessungen dar /45/. Dabei werden Sorptionsmessungen mit Sorbaten unterschiedlicher Molekülgröße durchgeführt. Auf diese Weise erhält man aufgrund des unterschiedlichen Auflösungsvermögens (unterschiedlicher Maßstab) unterschiedliche BET-Oberflächen. Die Variation der Molekülgrößen ist dabei recht begrenzt und liegt üblicherweise im Größenbereich zwischen 0,4 nm für das Stickstoffmolekül und 0,7 nm für das Isobutanmolekül. Von Niklasson /44/ wurde an Portlandzementstein mit W/Z-Werten von 0,6 und 0,75 mittels Sorptionsmessungen eine fraktale Dimension von 2,55 bestimmt.

Aus Quecksilberporosimetriedaten lassen sich ebenfalls die fraktale Dimension poröser Strukturen bestimmen /46/, indem die bei unterschiedlichen Druckstufen

ermittelten Porenvolumina bzw. die entsprechenden Porenoberflächen als mit verschiedenen Maßstäben ermittelte Volumina bzw. Oberflächen interpretiert werden.

5.2 Ergebnisse der Untersuchungen zu den Transportvorgängen

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die an den im Vakuum getrockneten und anschließend über Silicagel gelagerten Zementstein, Mörtel und Betonproben ermittelten Transportkoeffizienten vergleichend dargestellt.

5.2.1 Kapillare Wasseraufnahme

Die Abhängigkeit der kapillaren Wasseraufnahmekoeffizienten vom W/Z-Wert der Zementstein-, Mörtel- und Betonprobenserien geht aus Bild 24 hervor. Dargestellt sind dabei jeweils Ergebnisse von Proben, die 7 bzw. 90 Tage hydratisiert worden sind.

Es zeigt sich, daß die Wasseraufnahme bei allen Probenserien mit jeweils steigendem W/Z-Wert zunimmt. Außerdem ist die Wasseraufnahme bei den 90 Tage lang hydratisierten Zementstein-, Mörtel- und Betonproben immer deutlich niedriger als bei den 7 Tage lang hydratisierten Proben.

Bei den Mörtel- und den Betonprobenserien wirkt sich die Hydratationsdauer etwa gleich stark auf den Wasseraufnahmekoeffizienten aus.

Bei den reinen Zementsteinproben beeinflußt die Hydratationsdauer den Wasseraufnahmekoeffizienten deutlich stärker als bei den Mörtel- und den Betonproben.

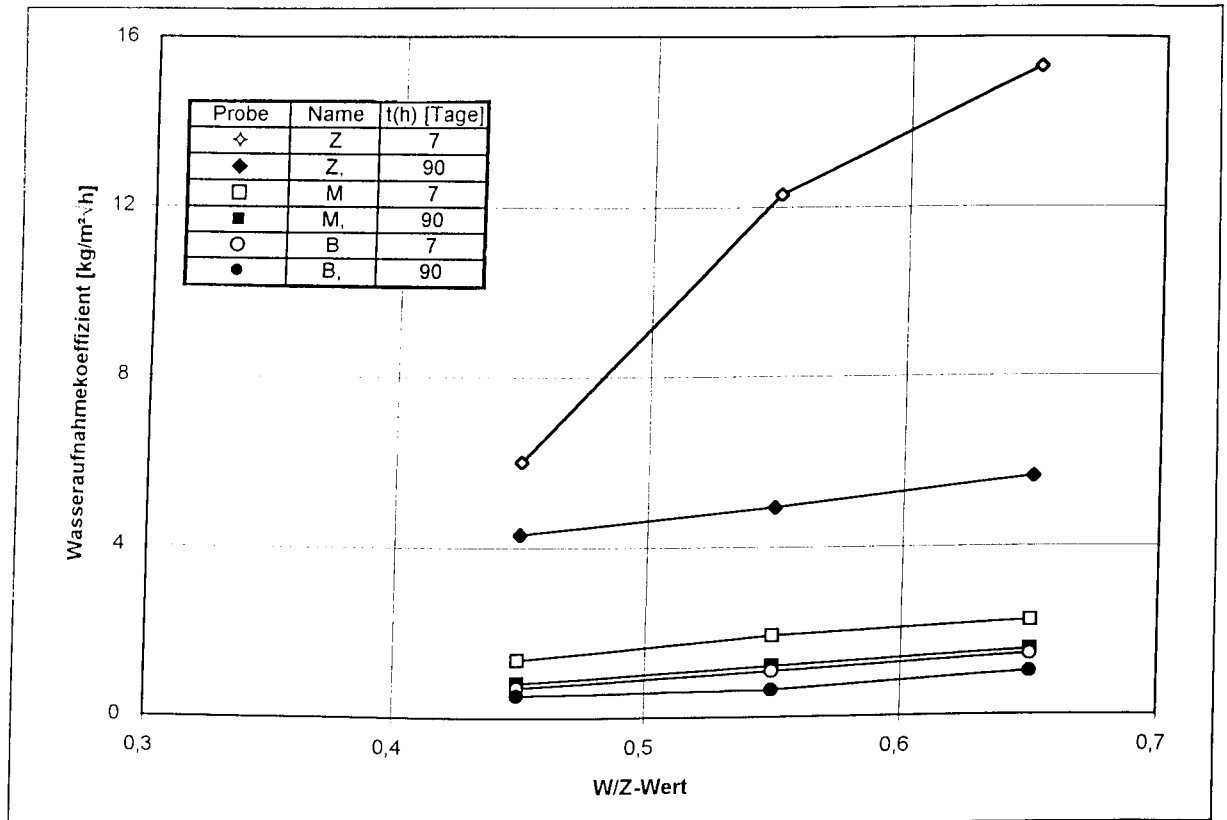


Bild 24: Wasseraufnahmekoeffizienten der Zementstein-, Mörtel- und Betonproben in Abhängigkeit vom W/Z-Wert und der Hydratationsdauer.

Der Einfluß eines erhöhten Luftporengehaltes auf die Wasseraufnahme von Mörtel ist dem Bild 25 zu entnehmen. Danach führt die Erhöhung des Luftporengehaltes zu einer Reduzierung der Wasseraufnahme. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die für den Transport relevanten Kapillarporen häufig von Luftporen, in denen aufgrund ihrer Größe keine Kapillarkräfte mehr wirksam sind, unterbrochen werden und damit auch der kapillare Saugvorgang.

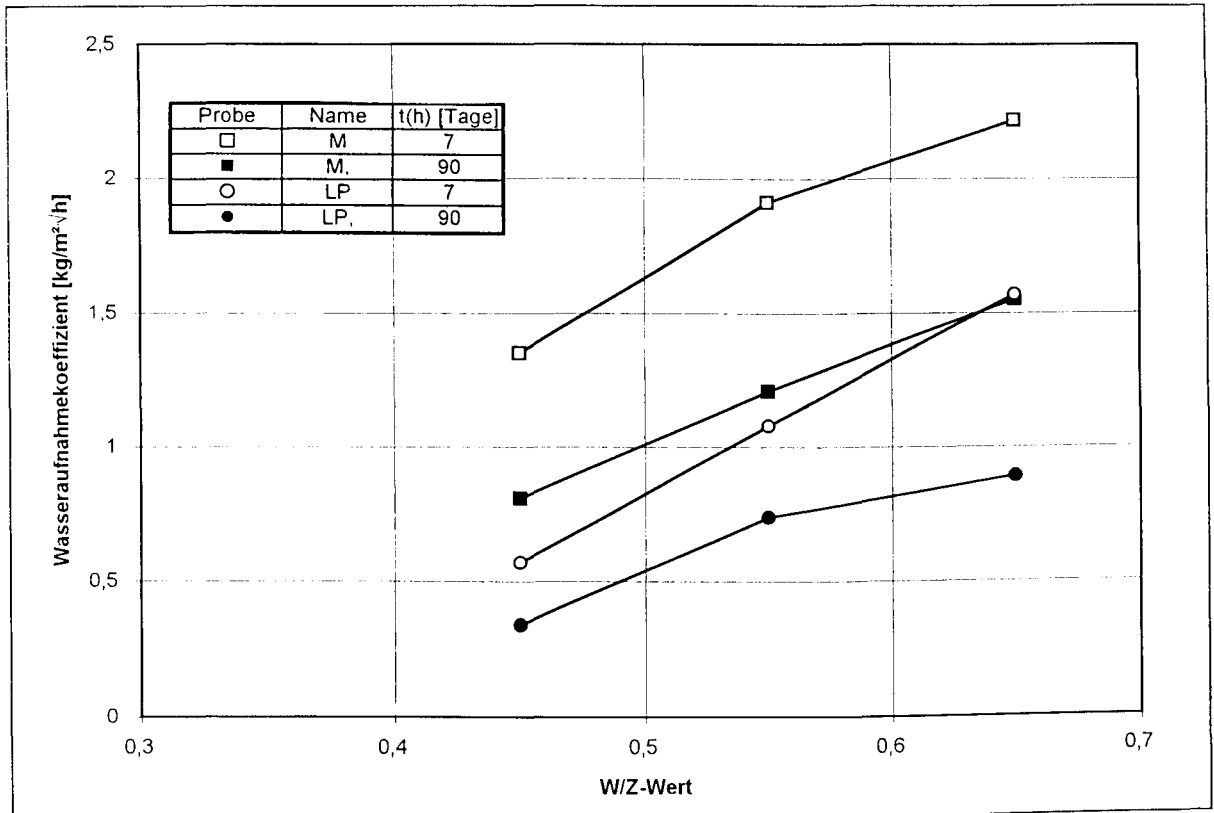


Bild 25: Einfluß des Luftporengehaltes auf die Wasseraufnahme von Mörtelproben.

5.2.2 Wasserdampfdiffusion

Bei der Diffusion von Wasserdampf kann je nach Luftfeuchte eine Überlagerung der reinen Gasdiffusion (im gasgefüllten Porenraum) und der Oberflächendiffusion (innerhalb der Adsorptionsschicht auf den Porenoberflächen) erfolgen. Bei niedrigen Feuchten herrscht die reine Gasdiffusion vor. Mit steigender relativer Feuchte nimmt die Adsorptionsschichtdicke deutlich zu und damit auch der Anteil der Oberflächendiffusion an der Gesamtdiffusion. Bei hoher relativer Feuchte überwiegt dann schließlich die Oberflächendiffusion.

Im folgenden werden nur die Diffusionskoeffizienten für den Feuchtebereich zwischen 0 % und 55 % r.F. betrachtet, weil in diesem Feuchtebereich der

Oberflächentransport vernachlässigbar gering ist. Die ermittelten Transportkoeffizienten können daher als reine Gasdiffusionskoeffizienten betrachtet werden.

In Bild 26 sind die Gasdiffusionskoeffizienten für Wasserdampf in Abhängigkeit vom W/Z-Wert für unterschiedlich lang hydratisierte Zementstein-, Mörtel- und Betonproben dargestellt.

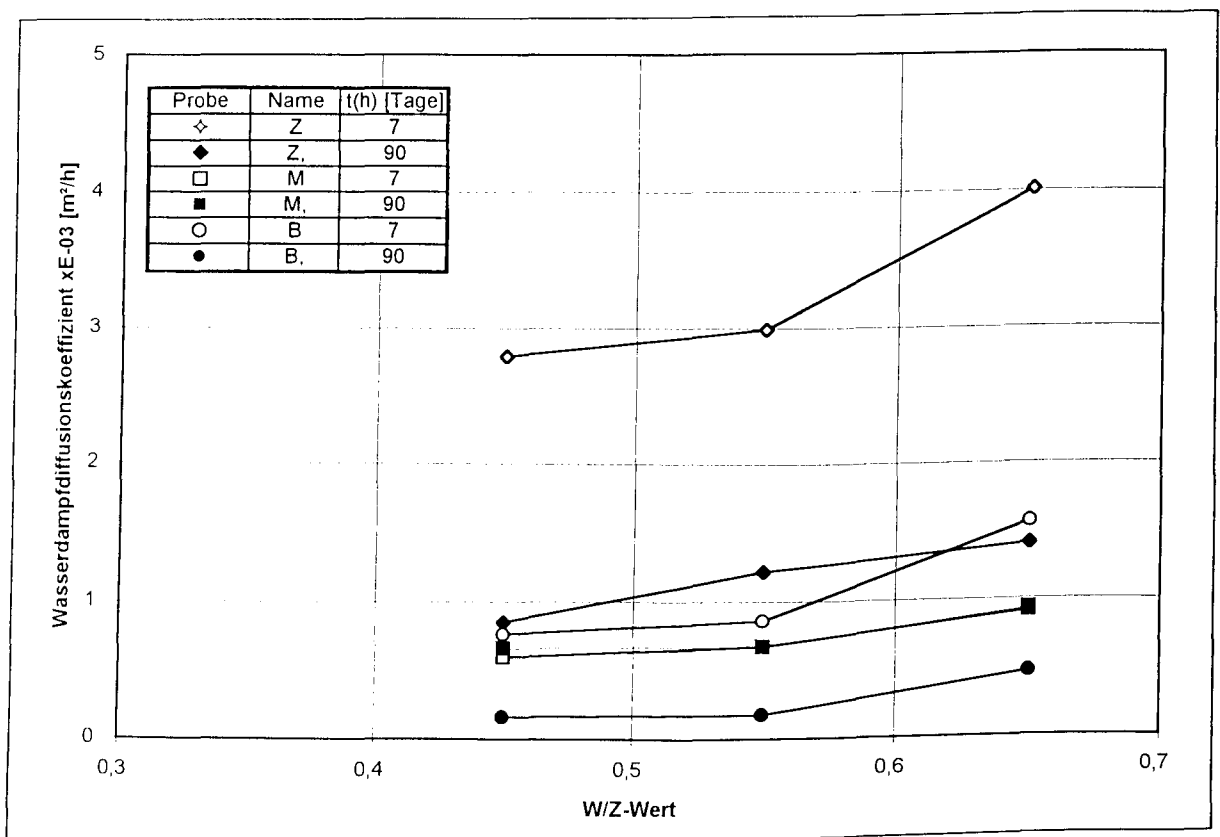


Bild 26: Gasdiffusionskoeffizient für unterschiedlich lang hydratisierte Zementstein-, Mörtel- und Betonproben in Abhängigkeit vom W/Z-Wert.

Mit steigendem W/Z-Wert ist bei allen Probenserien eine Erhöhung der Gasdiffusionskoeffizienten festzustellen. Mit zunehmender Hydratationsdauer reduzieren sich allgemein die Diffusionskoeffizienten infolge der Verkleinerung des Gesamtporenvolumens bzw. der Verengung der Kapillarporen. Beim Zementstein und beim Beton liegen die Werte der 7 Tage lang hydratisierten, dreimal so hoch wie

bei den Proben mit einer Hydratationsdauer von 90 Tagen. Bei den Mörtelproben wirkten sich Unterschiede in den Hydratationszeiten kaum auf die Diffusionskoeffizienten aus.

Dem Bild 27 ist für Mörtel der Einfluß des erhöhten Luftporengehaltes auf die Wasserdampfdiffusionskoeffizienten zu entnehmen.

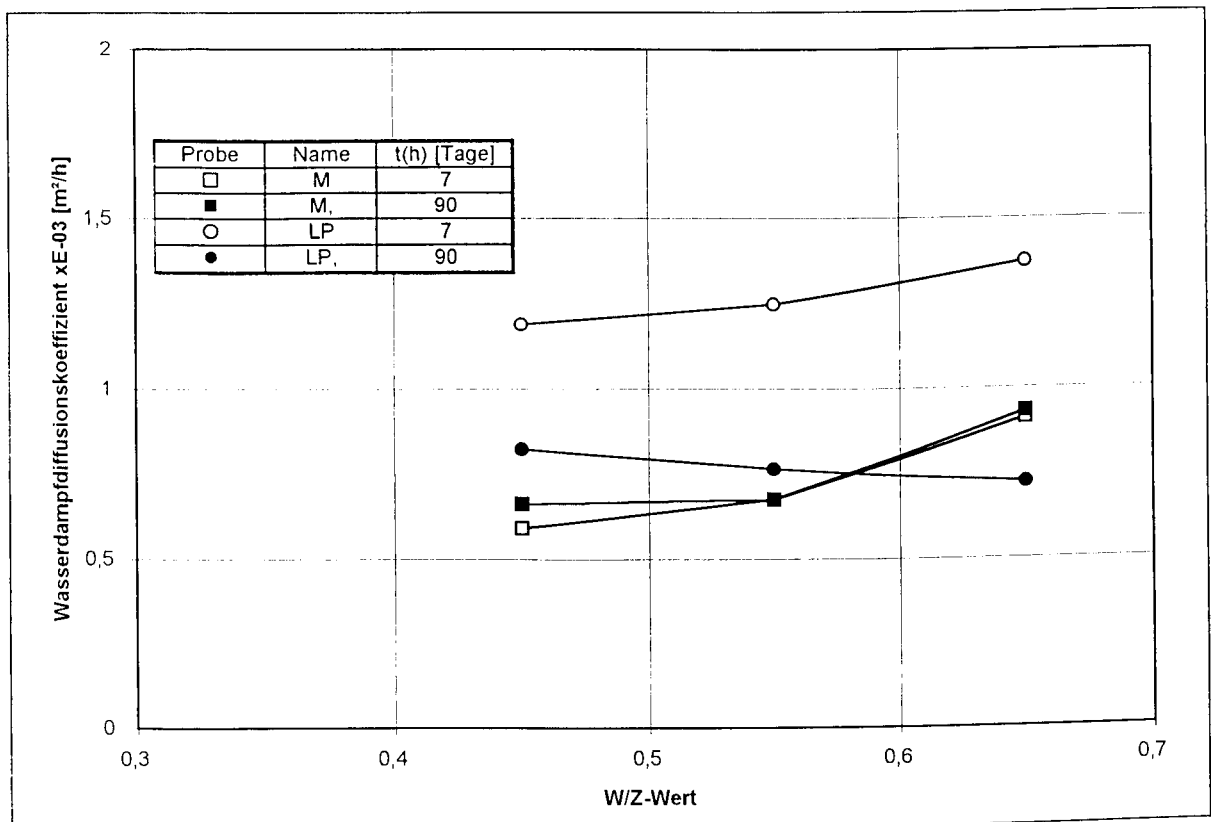


Bild 27: Wasserdampfdiffusionskoeffizienten von Mörtelproben, die mit und ohne Luftporenbildner hergestellt wurden, in Abhängigkeit vom W/Z-Wert.

Bei der Wasserdampfdiffusion führt der erhöhte Luftporengehalt im Gegensatz zur kapillaren Wasseraufnahme zu einer deutlichen Erhöhung der Transportkoeffizienten, da der Diffusionsvorgang im Gegensatz zur Wasseraufnahme, die in starkem Maß von den Radien der für den Transport zur Verfügung stehenden Poren

abhängt, vom gesamten, für die Diffusion zur Verfügung stehenden Porenraum bestimmt wird.

Der Einfluß der Hydratationsdauer auf die Wasserdampfdiffusion ist bei den Proben mit erhöhtem Luftporengehalt sehr stark ausgeprägt und zeigt in Abhängigkeit vom W/Z-Wert prinzipiell den gleichen Verlauf, bzw. die gleiche Abhängigkeit wie das Porenvolumen (vgl. Bild 9).

Bei den Proben mit W/Z-Werten von 0,45 und 0,55, liegen die Diffusionskennwerte der mit Luftporenbildner hergestellten Proben deutlich über denen der ohne Luftporenbildner hergestellten Mörtel. Der Wasserdampfdiffusionskoeffizient für die Probe, die mit einem W/Z-Wert von 0,65 hergestellt und 90 Tage hydratisiert wurde, liegt unter den entsprechenden Werten der mit niedrigerem W/Z-Wert hergestellten Proben. Diese Zusammenhänge spiegeln die Abhängigkeit der Gesamtporosität von den Herstellungs- bzw. Hydratationsparametern deutlich wieder (vgl. Bilder 7 und 9).

5.2.3 Gaspermeabilität

Die mit der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Methode bestimmten mittleren Gaspermeabilitätskoeffizienten sind für Zementstein, Mörtel und Beton in Abhängigkeit vom W/Z-Wert in der Bild 27 dargestellt.

Mit steigendem W/Z-Wert nimmt die Gaspermeabilität erwartungsgemäß zu. Bei den mit einem W/Z-Wert von 0,55 hergestellten Proben ist die Gaspermeabilität sowohl beim Zementstein als auch beim Mörtel und Beton bei den Proben mit 7-tägiger Hydratation deutlich höher als bei den Proben mit 90-tägiger Hydratation. Bei den Proben, die mit niedrigerem oder höherem W/Z-Wert hergestellt wurden, ist der Einfluß der Hydratationsdauer auf die Permeabilitätskoeffizienten nicht so deutlich.

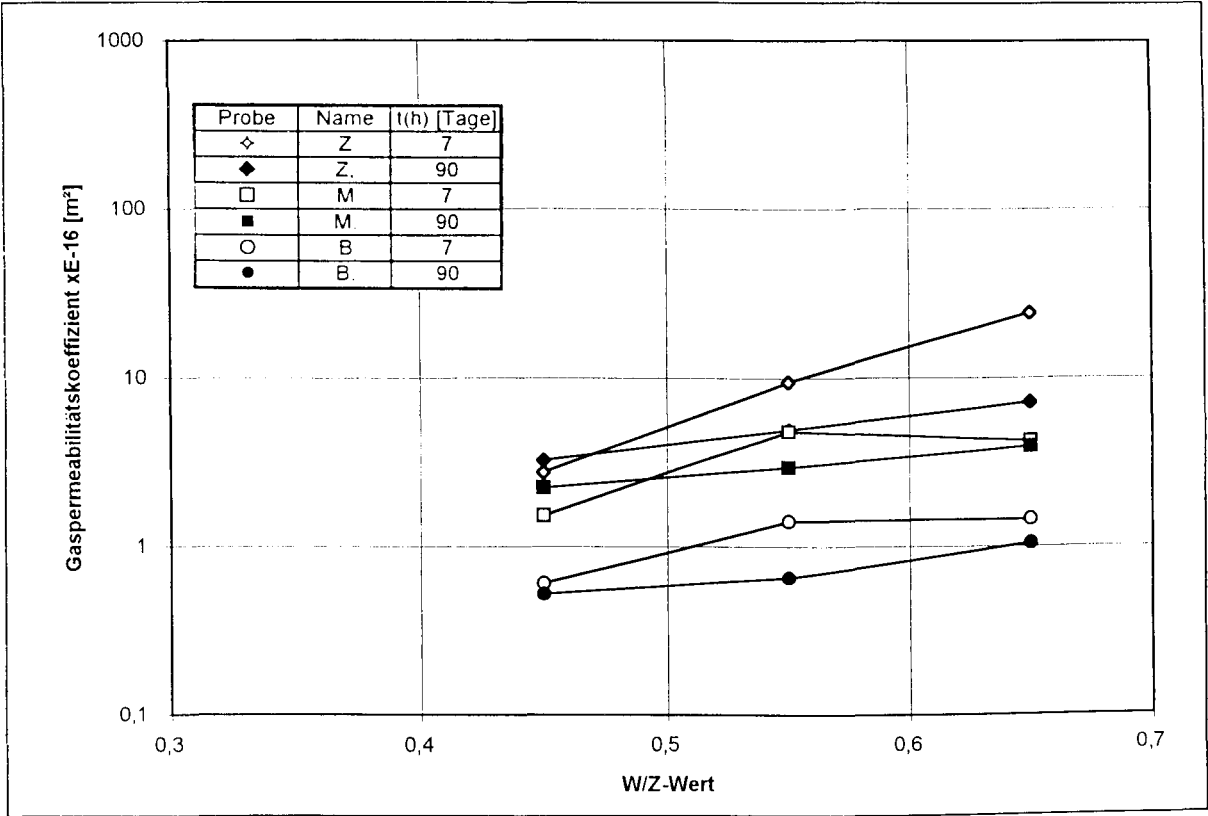


Bild 28: Gaspermeabilitätskoeffizienten für Zementstein-, Mörtel- und Betonproben in Abhängigkeit vom W/Z- Wert.

Aus Bild 29 geht hervor, daß zusätzlich eingebrachte Luftporen bei den Mörtelproben mit W/Z-Werten von 0,45 und 0,55 (bis zu 6 % Luftgehalt des Frischmörtels) zu keiner Erhöhung der Gaspermeabilität führen. Die hohen Gaspermabilitätskoeffizienten der Mörtelproben mit Luftporenbildner und einem W/Z-Wert von 0,65 sind nicht auf einen erhöhten Luftgehalt zurückzuführen, weil bei dieser Mischung der Luftgehalt des Frischmörtels mit 1,8 % relativ niedrig lag.

In /1/ und /47/ wird ebenfalls berichtet, daß Frischmörtelluftgehalten von < 10 % zu keiner deutlichen Zunahme der Gaspermeabilität führen. D.h., bei niedrigen Luftporengehalten bestimmt die Matrixporosität die Durchlässigkeit der Probe und erst bei hohen Luftporengehalten (> 10 %) wird die Permeabilität durch die Verbindung der Luftporen bestimmt.

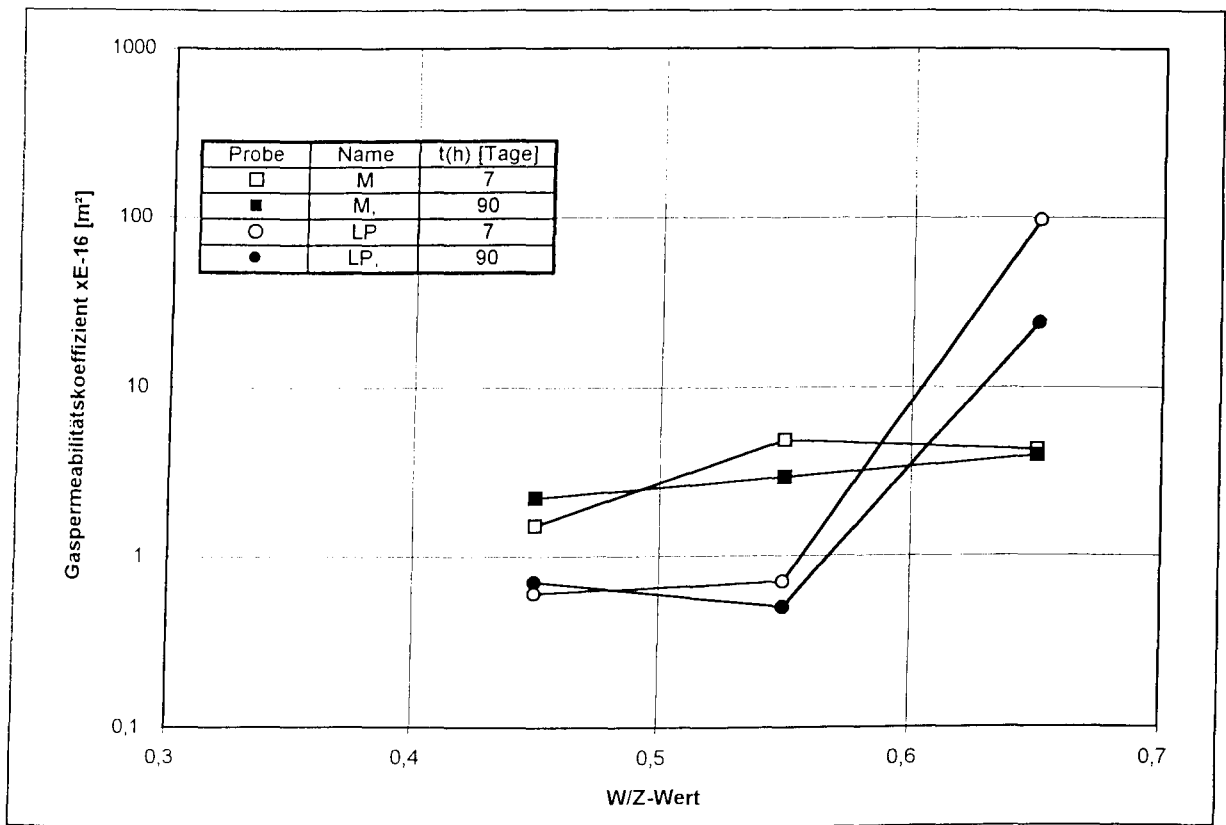


Bild 29: Gaspermeabilitätskoeffizienten für Mörtelproben mit (LP) und ohne (M) Luftporenbildner in Abhängigkeit vom W/Z-Wert.

5.3 Einfluß der Materialfeuchte auf die Strukturkennwerte

5.3.1 Vorbemerkung

In dem folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse von Untersuchungen zum Einfluß der Materialfeuchte auf die Strukturkennwerte zusammenfassend dargestellt. Durchgeführt wurden die Untersuchungen an Proben, die bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten gelagert wurden.

Einleitend ist zu bemerken, daß Quecksilberporosimetriemessungen üblicherweise an getrockneten Proben durchgeführt werden, da nach gängiger Auffassung nur in die Proben Quecksilber eindringen kann, die vollständig geleert sind. Die Art der

Trocknung hat einen starken Einfluß auf die Ergebnisse der Messung /23/, denn die Trocknungsart bestimmt den Trocknungsgrad und dieser beeinflusst über Schwindvorgänge, Strukturumlagerungen etc. die Struktur selbst. So sind umfangreiche Untersuchungen über die "schonensten Trocknungsverfahren", d.h., Trocknungsarten bei denen möglichst keine Strukturveränderungen verursacht werden, durchgeführt worden.

Von Quecksilberporosimetrieuntersuchungen an feuchten Proben wurde in der Literatur nur in einem Fall berichtet: Von Romberg /48/ wurden Untersuchungen an Mörtelproben, die bei 60 % r.F. und 80 % r. F. lagerten durchgeführt. Aus den Ergebnissen wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die auf die Wasserschichten an den Porenwänden wirkenden Kräfte so groß sind, daß das mit großem Druck in den freien Porenraum eingepreßte Quecksilber keine Stauchungen oder Verschiebungen an den Wasserschichten hervorrufen kann. Dieses wird auch verständlich, wenn man bedenkt, daß Adsorptionsschichten bis zu einer Stärke von 10 nm eine geordnete Struktur besitzen und erst in Entfernungen > 10 nm von der Oberfläche das chemische Potential dem des freien Wassers entspricht /17/.

Wie aus 2.2.1 hervorgeht, besitzt die adsorbierte Wasserschicht auf den Porenwandungen bei 97 % relativer Feuchte (höchste Lagerfeuchte) eine statistische Dicke von 1,04 nm. Sie ist demnach noch stark geordnet und vergleichsweise stark an die Porenwandungen gebunden. Im betrachteten Feuchtebereich von 0-97 % r. F. ist demgemäß keine signifikante Verschiebung der Sorptionsschichten durch das Einpressen des Quecksilbers in die Probe zu erwarten.

Bei der Quecksilberporosimetrie können unter einem Druck von 2000 bar gerade noch Poren von 3,75 nm gefüllt werden. Kapillarkondensation, durch die Poren mit diesem Grenzradius gerade noch gefüllt werden, tritt bei 75 % r. F. auf. Die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie dürften demnach im Feuchtebereich von 0 % r.F. bis 75 % r.F. unabhängig von der Materialfeuchte sein. Bei höheren Feuchten müßte demgemäß eine Abhängigkeit zwischen dem mittels Quecksilberporosimetrie nachgewiesenen Füllgrad der Poren und dem mittels Sorptionen nachgewiesenen Füllgrad bestehen.

Diese Zusammenhänge sollten durch die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen nachgewiesen bzw. experimentell überprüft werden.

5.3.2 Quecksilberporosimetrie an feuchten Proben

5.3.2.1 Einfluß der Materialfeuchte auf die Gesamtporosität

Das an den mit unterschiedlichen W/Z-Werten und 90 Tage hydratisierten Betonproben mit der Quecksilberporosimetrie bestimmbare kumulative Gesamtporenvolumen ist in Abhängigkeit von der Materialausgleichsfeuchte exemplarisch in Bild 30 wiedergegeben. Die entsprechenden Diagramme der übrigen Probenserien sind im Anhang enthalten.

Bei allen Probenserien (Zementstein, Mörtel und Beton) bleibt das Porenvolumen im Feuchtebereich 0 bis 76 % r. F. weitgehend konstant. Erst im Feuchtebereich > 76 % kommt es mit zunehmender Materialfeuchte zu einer deutlichen Reduzierung des Porenvolumens.

Das Gleichbleiben des Porenvolumens bis zu einer Feuchte von 76 % läßt sich darauf zurückführen, daß in diesem Bereich die maximale Adsorptionsschicht nur 0,61 nm beträgt und der kritische Radius, bei dem Kapillarkondensation auftritt ($r < 4$ nm), unterhalb der mittels Quecksilberporosimetrie erfaßbaren Porenradien liegt. Erst bei Feuchten > 76 % kommt es auch in Poren > 4 nm zur Kapillarkondensation und damit zu einer auch mit der Hg-Porosimetrie detektierbaren Reduzierung des Porenvolumens. Bei 97 % r. F. ist das Porenvolumen der feucht gelagerten Proben bis zu 50 % niedriger als das der trockenen Proben.

Eine enge Korrelation zwischen W/Z-Wert oder Hydratationsgrad und Abnahme der Porosität mit zunehmender Feuchte scheint nicht vorzuliegen.

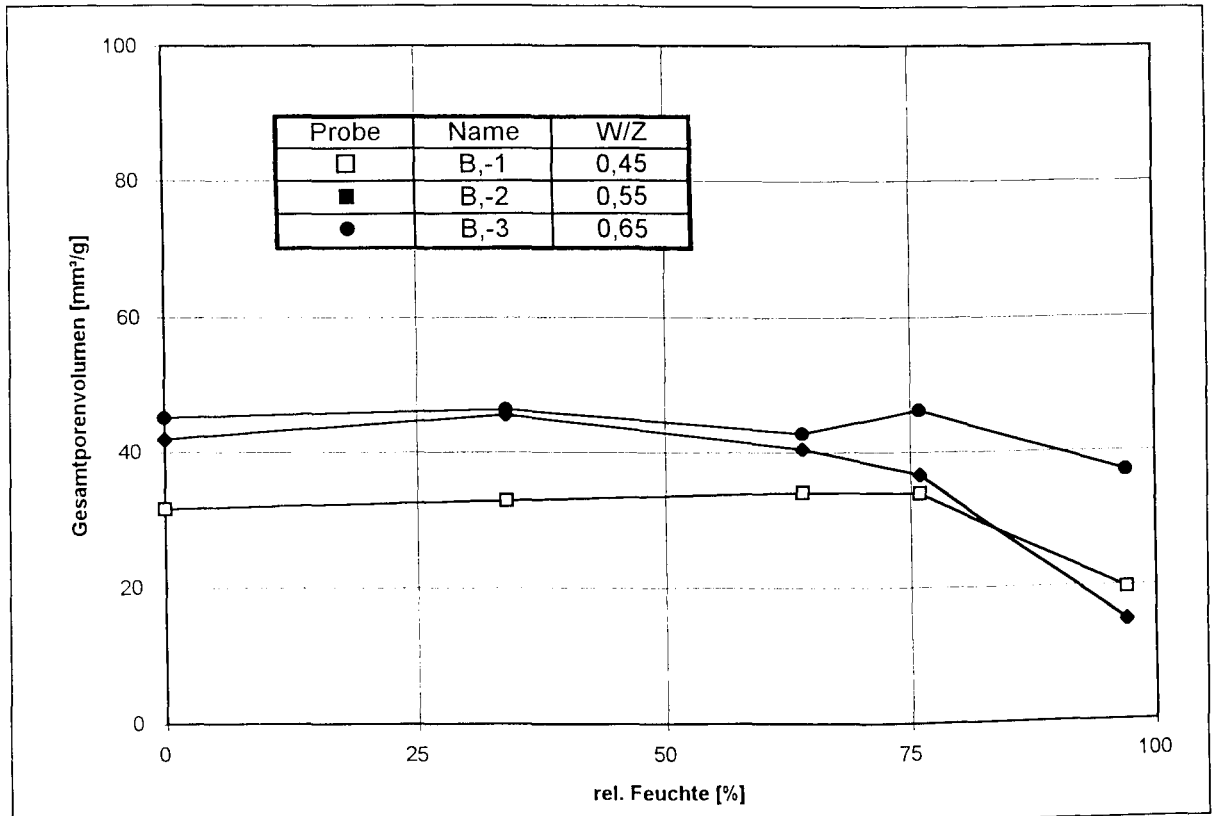


Bild 30: Einfluß der Ausgleichsfeuchte auf das gesamte mittels Quecksilberporosimetrie bestimmbare Porenvolumen von Betonproben, die mit verschiedenen W/Z-Werten und einer Hydratationsdauer von 90 Tagen hergestellt wurden.

Die Änderung der Teilporosität, d.h. des Volumens der Poren mit Radien $r > 100$ nm, mit zunehmender Ausgleichsfeuchte ist in Bild 31 wiedergegeben. Bei den Poren mit einem Radius $r > 100$ nm kommt es im Feuchtebereich 0 bis 76 % erwartungsgemäß zu keiner Reduzierung des Porenvolumens. Bei Feuchten größer 76 % verringert sich dieses Porenvolumen deutlich. Jedoch erfolgt diese Verringerung nicht in dem starken Maße und nicht in der strengen Korrelation zwischen Materialfeuchte und Porenvolumen wie beim Gesamtporenvolumen (vgl Bild 30).

Die Abnahme könnte mit der Anlagerung von Sorptionsschichten an die Wände größerer Poren und der damit verbundenen Reduzierung des Porenvolumens erklärt werden. Nachrechnungen haben aber ergeben, daß die Reduzierung des Porenvolumens in diesem Porenradienbereich zu groß ist, um nur mit dieser, auf

physikalische Adsorption beruhenden Volumenabnahme erklärt werden zu können. Vielmehr sprechen alle Anzeichen dafür, daß größere Hohlräume und Poren über kleinere Kapillaren verbunden sind und das Zusetzen dieser Verbindungskanäle infolge Kapillarkondensation den größten Anteil an der Reduktion des genannten Teilporenvolumens ($r > 100 \text{ nm}$) besitzt.

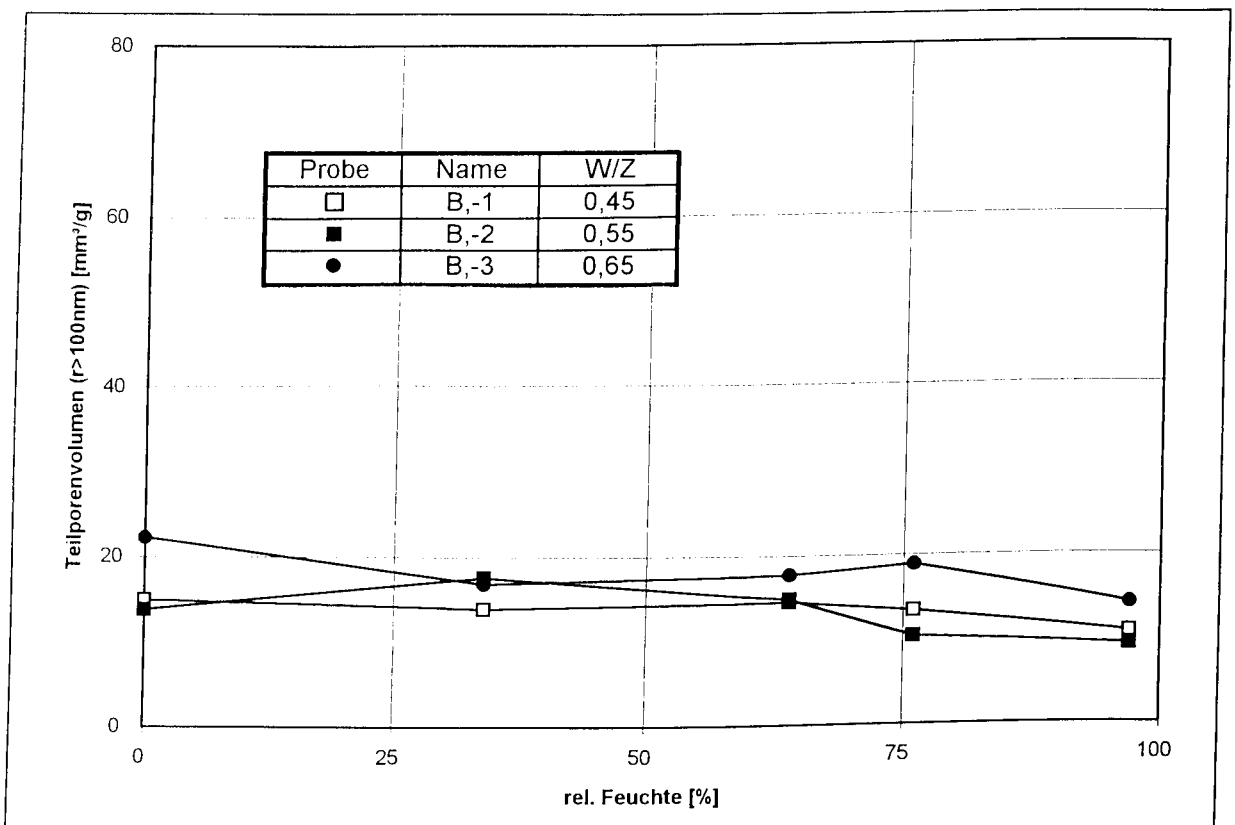


Bild 31: Einfluß der Ausgleichsfeuchte auf das Teilporenvolumen ($r > 100 \text{ nm}$) von Betonproben, die mit verschiedenen W/Z-Werten hergestellt und 90 Tage hydratisiert wurden.

5.3.2.2 Einfluß der Materialfeuchte auf die Porenradienverteilung

In Bild 32 sind exemplarisch die Porenradienverteilungen einer relativ dichten Zementsteinprobe (mit einem W/Z-Wert von 0,45 und einer Hydratationsdauer von 90 Tagen) und einer relativ porösen Zementsteinprobe (mit einem W/Z-Wert von

0,65 und einer Hydratationszeit von 7 Tagen) dargestellt. Wiedergegeben ist für beide Proben jeweils die Porenradienverteilung einer trockenen Probe und die einer bei 97 % r. F. gelagerten Probe.

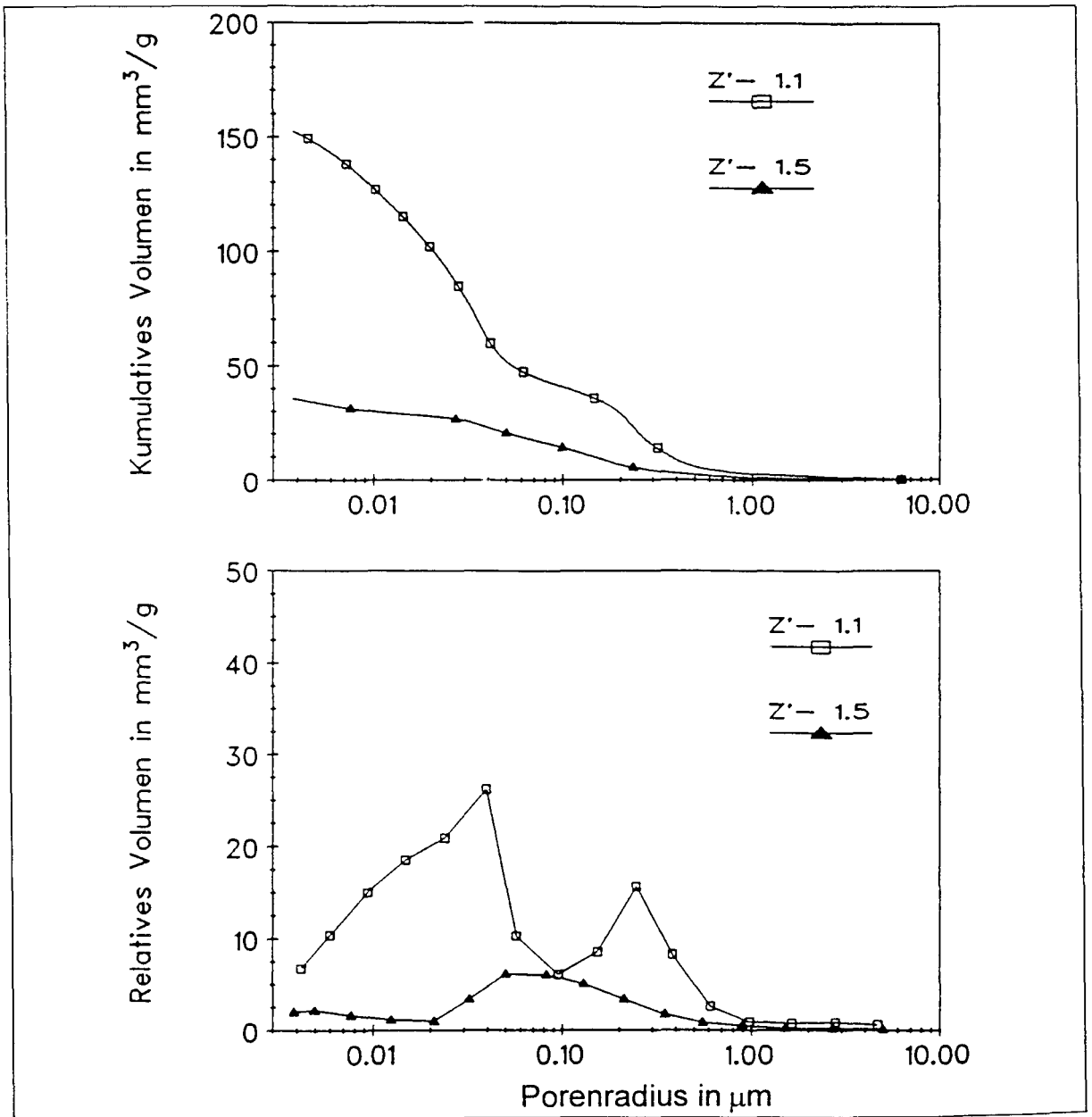


Bild 32 a: Bei unterschiedlichen Materialfeuchten aufgenommene kumulative und differentielle Porenradienverteilungen von einem Zementstein mit einem W/Z-Wert von 0,45 und einer Hydratationsdauer von 90 Tagen.

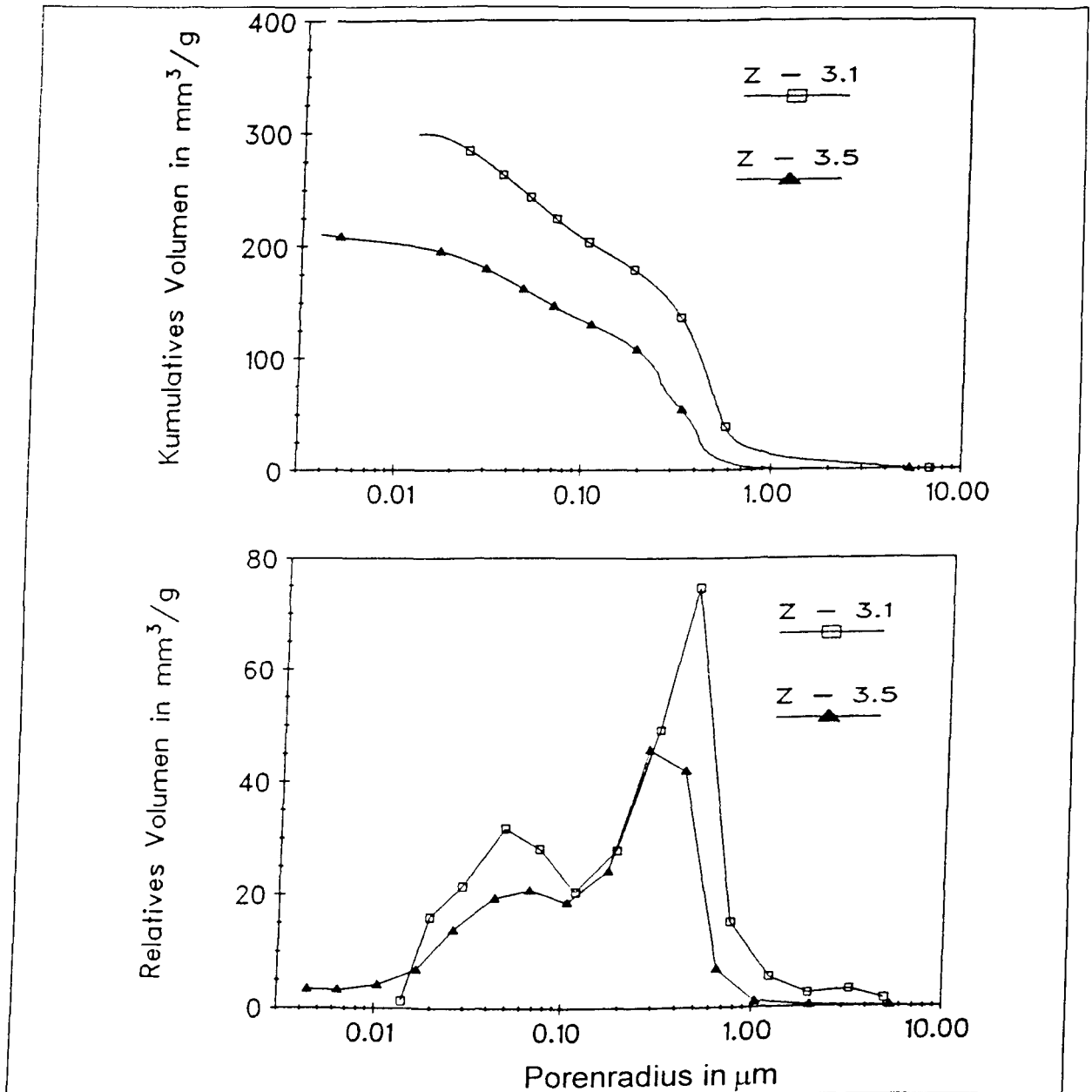


Bild 32 b: Bei unterschiedlichen Materialfeuchten aufgenommene kumulative und differentielle Porenradienverteilungen von einem Zementstein mit einem W/Z-Wert von 0,65 und einer Hydratationsdauer von 7 Tagen.

In den Bildern 33a und 33b sind die entsprechenden Porenradienverteilungen für Betonproben wiedergegeben.

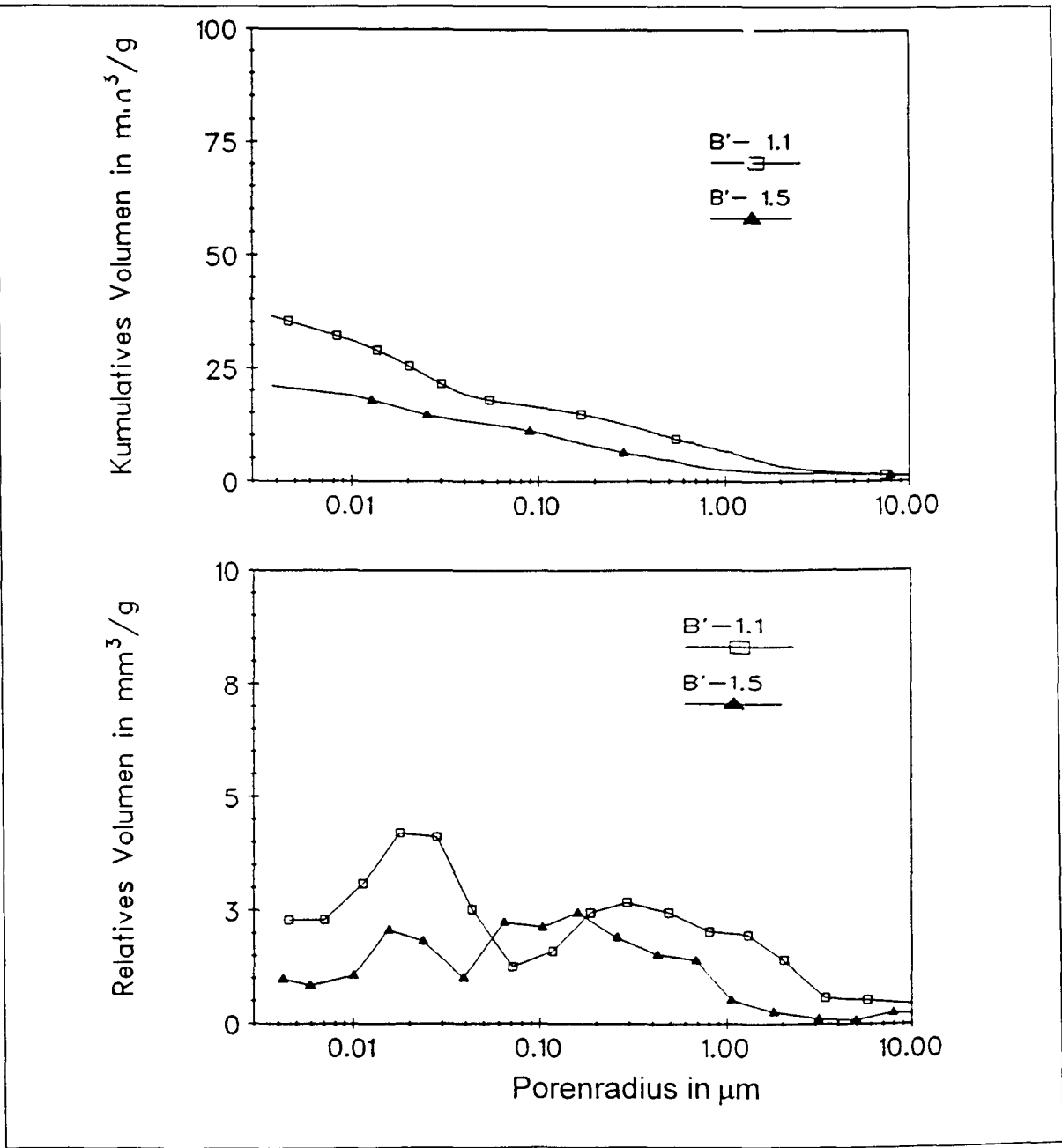


Bild 33 a: Bei unterschiedlichen Materialfeuchten aufgenommene kumulative und differentielle Porenradienverteilungen von einem Beton mit einem W/Z-Wert von 0,45 und einer Hydratationsdauer von 90 Tagen.

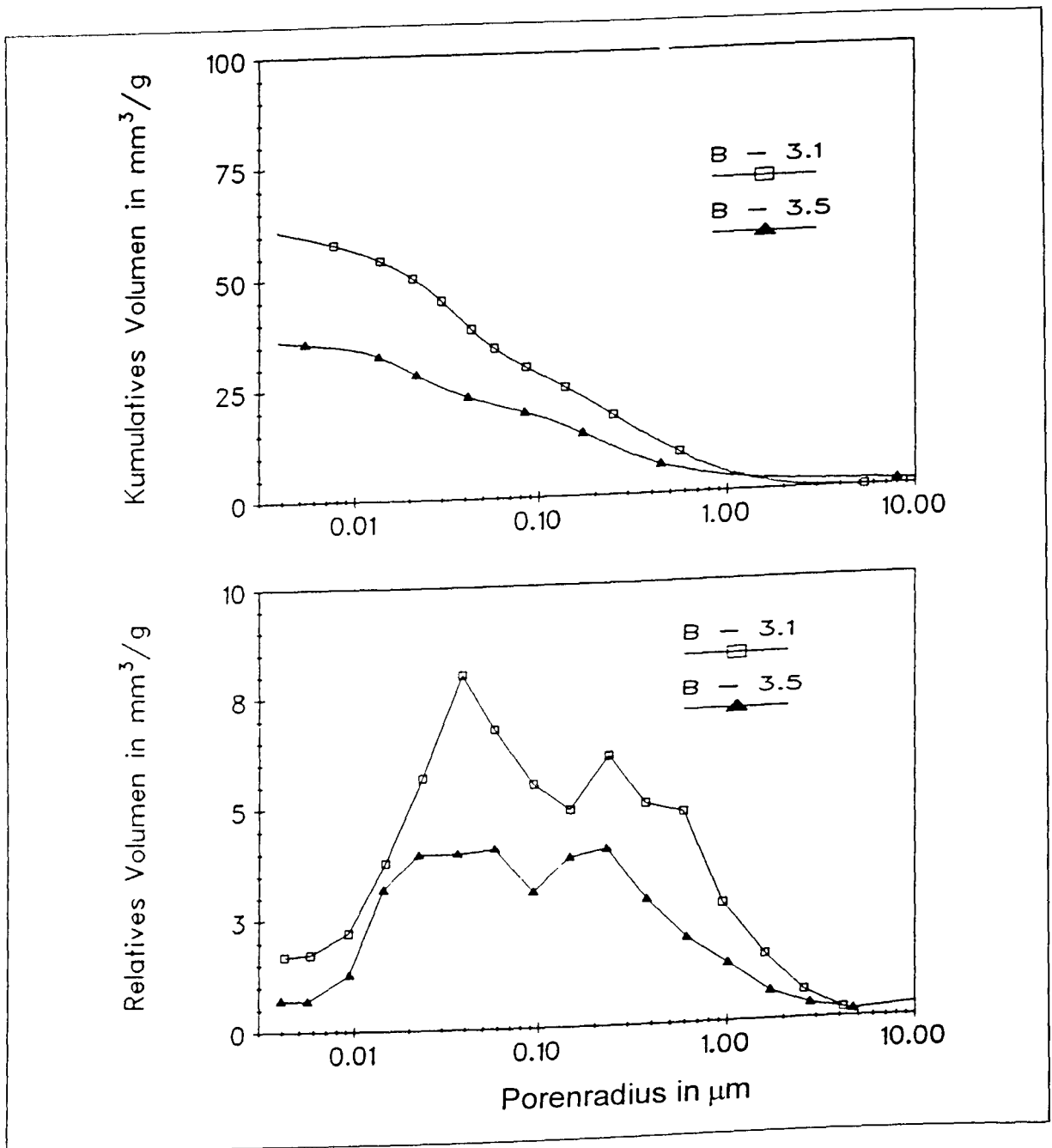


Bild 33 b: Bei unterschiedlichen Materialfeuchten aufgenommene kumulative und differentielle Porenradienverteilungen von einem Beton mit einem W/Z-Wert von 0,65 und einer Hydratationsdauer von 7 Tagen.

Aus den Darstellungen geht hervor, daß unabhängig von dem W/Z-Wert, der Hydratationsdauer und dem Zementsteingehalt bei den feuchten Proben gegenüber

den trockenen Proben das kumulative Porenvolumens im gesamten Porenradiebereich deutlich reduziert ist.

Besonders große Unterschiede zwischen den trockenen und den bei 97 % rel. Feuchte gelagerten Proben sind bei dem 90 Tage hydratisierten, dichten Zementstein (vgl. Bild 32 a) vorhanden. Obwohl bei 97 % rel. Feuchte nur die Kapillaren mit einem Radius von $r \leq 50$ nm durch Kondensation verschlossen werden, verzweigen sich sowohl die differentiellen als die kumulativen Porenradienverteilungen bereits bei rd. 500 nm. Dieses Auseinanderlaufen, beispielsweise der kumulativen Verteilungsfunktionen der unterschiedlich feuchten Proben, ist dabei deutlich größer, als dies aufgrund der geometrischen Verengung der Poren durch die adsorbierten Wasserschichten zu erwarten ist. Auch ein Abzweigen dieser Kurven aufgrund unterschiedlicher Hg-Kontaktwinkel in feuchten und in trocknen Proben fällt als Erklärung für dieses Verhalten aus. Auch führen Überlegungen zum Füllmechanismus bzw. zur Fülldynamik des Quecksilbers beim Einpressen nicht zu sinnvollen Erklärungen.

Andererseits erwartet man, daß alle Poren mit kleinerem Radius als 50 nm infolge Kapillarkondensation für das eindringende Quecksilber verschlossen sind. Demgemäß müßten sich die kumulativen Porenradienverteilungen im Porenradienbereich von 40 nm zu kleineren Poren hin in die Horizontale neigen bzw. die differentiellen Verteilungen gegen Null auslaufen. Tatsächlich tritt dieser Effekt erst bei sehr viel kleineren Porenradien, nämlich ab etwa 20 nm bei den Zementsteinen (vgl. Bilder 32 a und b) und bei ca. 15 nm bei den Betonproben (vgl. Bilder 33 a und b), auf. Dies führt zu der Vermutung, daß im Grenzbereich der Kapillarkondensation, bei dem die Porenwandabstände in der Größenordnung von rd. 100 nm liegen, die Beweglichkeit des Wassers in Porenmitte noch so hoch ist, daß bei den hohen Quecksilberdrücken Verschiebungen des Wassers möglich sind, z. B. dann, wenn sich hinter der betroffenen Kapillare eine größere Flaschenpore befindet, die das Hineindrücken von Wasser gestattet.

5.3.3 Einfluß der Materialfeuchte auf die innere Oberfläche

Der Einfluß der Materialfeuchte auf die Größe der meßbaren inneren Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit aus den, mittels Quecksilberporosimetrie an feuchten Proben gewonnenen spezifischen Oberflächen abgeleitet.

In Bild 34 sind die mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten Oberflächen von 90 Tage hydratisierten Betonproben in Abhängigkeit von der Materialfeuchte wiedergegeben. Die entsprechenden Diagramme für die übrigen Probenserien sind im Anhang enthalten.

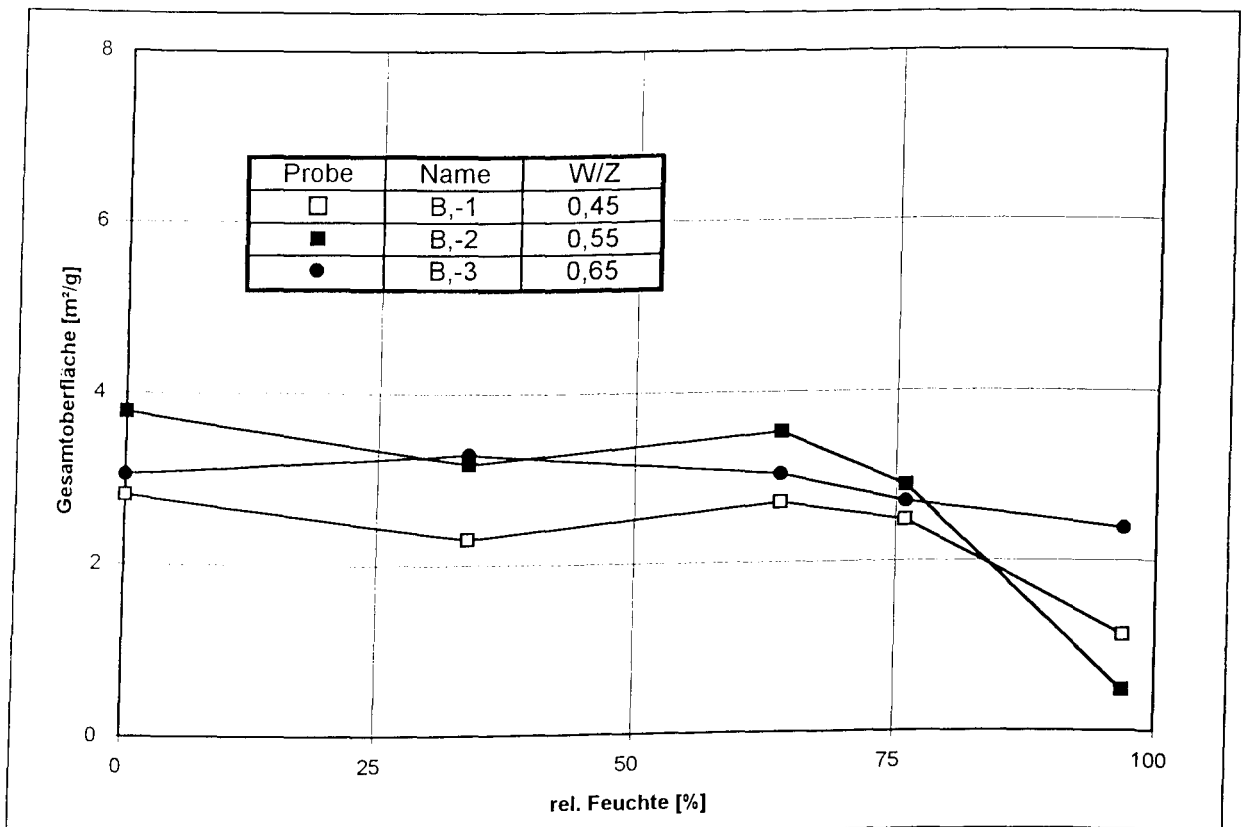


Bild 34: Innere Oberflächen von Betonproben, die mit verschiedenen W/Z-Werten hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Materialfeuchte.

Wie bei den Porenvolumina ist bei den inneren Oberflächen im Feuchtebereich zwischen 0 und 76 % r.F. keine signifikante Abhängigkeit der Oberfläche vom

Feuchtegehalt vorhanden. Erst oberhalb von 76 % rel. Feuchte geht mit zunehmendem Materialfeuchtegehalt eine deutliche Reduzierung der Gesamtoberfläche einher.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Metz /27/ gemacht, der Stickstoffsorptionsmessungen an feuchten Sandsteinproben durchgeführt hat. Dabei erfolgte zunächst eine Konditionierung der Proben bei verschiedenen Feuchten. Das adsorbierte Wasser wurde dann durch Schockgefrieren fixiert. Anschließend wurden die Stickstoffsorptionsmessungen durchgeführt. Bei allen Proben wurde dabei mit zunehmender Feuchte eine Abnahme der Oberfläche festgestellt, wobei der Verlauf der feuchteabhängigen Oberflächenabnahme bei den verschiedenen Sandsteinen sehr unterschiedlich war.

An Zementsteinproben mit unterschiedlichen Ausgleichsfeuchten wurden von Nyame /14/ Heliumsorptionsmessungen durchgeführt. Auch er kam zu dem Ergebnis, daß mit zunehmender Materialfeuchte eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche einhergeht.

Untersuchungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung /44, 49, 50/ zufolge kommt es mit zunehmender Feuchte aber zu einer tatsächlichen Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Zementgels. Dieses ist dadurch begründet, daß mit der Röntgenkleinwinkelstreuung die Grenzfläche zwischen porösem Festkörper und Sorptionsschicht bestimmt wird und als Oberflächen auch Grenzflächen, die durch Einlagerung von Zwischenschichtwasser in das CSH-Gel entstehen, interpretiert werden. Mit der Quecksilberdruckporosimetrie und der Stickstoffsorption wird an feuchten Proben nur die Grenzfläche zwischen dem freien zugänglichen Porenraum und der Oberfläche der Sorptionsschicht ermittelt.

Von Beddoe und Lang /44/ wurde außerdem die fraktale Dimension an reinen Zementstein in Abhängigkeit von der Materialfeuchte mittels Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt. Nach diesen Untersuchungen kommt es im Feuchtebereich zwischen 0% r.F. und 40% r.F. zunächst zu einer Erniedrigung der fraktalen Dimension, d.h. zu einer weniger verzweigten und vernetzten Porenstruktur. Erst bei Feuchten über 40 % verändert sich die fraktale Struktur dahingehend, daß mit zunehmender Feuchte durch den „disjoining pressure“ (= Spaltdruck) eine Aufweitung der Gelporenstruktur erfolgt.

5.3.4 Sorptionsisothermen

Die entsprechend Abschnitt 4.2.4 aufgenommenen Sorptionsisothermen sind für die Betonproben mit einer Hydratationsdauer von 90 Tagen in Bild 35 wiedergegeben. Dargestellt ist jeweils der Feuchtegehalt der Proben in Gew.-% in Abhängigkeit von der jeweiligen relativen Luftfeuchte. Als Feuchtegehalt bei 0 % r.F. ist der Gewichtsverlust der vakuumgetrockneten und anschließend über Silikagel gelagerten Proben durch Ofentrocknung bei 105°C definiert.

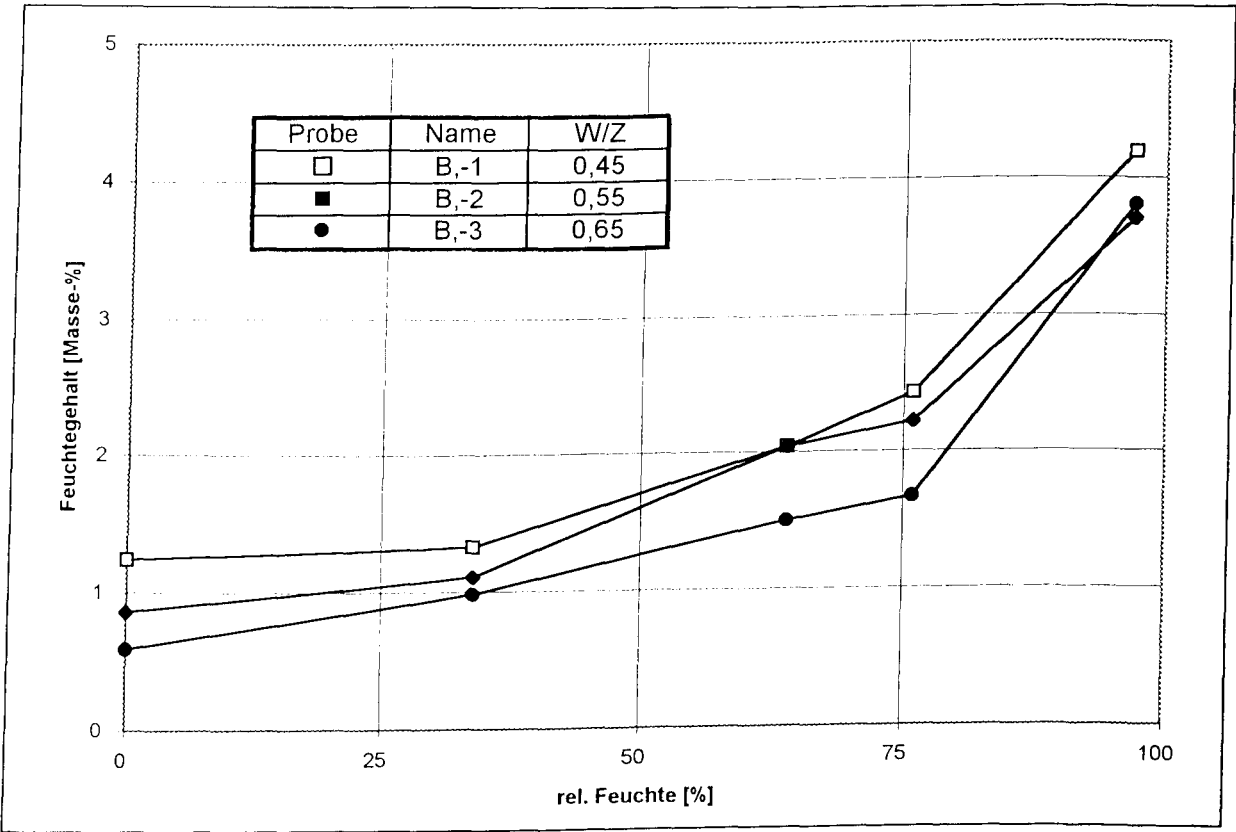


Bild 35: Sorptionsisothermen für Betonproben, die mit W/Z-Werten zwischen 0,45 und 0,65 hergestellt und 90 Tage hydratisiert wurden.

Im Feuchteintervall 0 - 66 % r.F. steigt der Feuchtegehalt der untersuchten Materialien mit zunehmender Umgebungsfeuchte an. Dieser Anstieg ist auf die Zunahme der Adsorptionsschichtdicken auf den Porenoberflächen zurückzuführen.

Die statistische Dicke der Adsorptionsschicht nimmt in diesem Feuchtebereich von 0,09 nm bei 1 % r. F. auf 0,54 nm bei 66 % r.F. zu. Kapillarkondensation tritt in diesem Feuchtebereich nur in Poren mit einem Radius $< 2,5$ nm auf.

Erst bei Ausgleichsfeuchten > 66 % r.F. kommt es zu einem stärkeren Anstieg des Feuchtegehaltes mit zunehmender Umgebungsfeuchte, weil dann im nennenswerten Umfang Kapillarkondensation einsetzt. So beträgt der kritische Porenradius bei dem Kapillarkondensation einsetzt bei 66 % r. F. 2,5 nm, bei 76 % r.F. 3,9 nm und bei 97 % r. F. 50 nm. Die Dicke der Sorptionsschicht steigt in diesem Feuchtebereich von 0,54 nm bei 65 % r.F. auf 0,99 nm bei 95 % r. F. an.

Für Zementstein, Mörtel und Beton ergeben sich einheitlich für alle Proben mit der längeren Hydrationsdauer höhere Feuchtegehalte. Dieses läßt sich damit erklären, daß mit zunehmender Hydrationsdauer, der für die Kondensations- und Sorptionsprozesse entscheidende Anteil an feinen Poren zunimmt.

Eine entsprechend starke Korrelation ist zwischen dem W/Z-Wert der Proben und dem Feuchtegehalt nicht vorhanden.

Hinsichtlich der Mörtelproben mit hohem Luftporenanteil (LP-Serien) ist bemerkenswert, daß die Feuchtegehalte der Proben mit einem W/Z-Wert von 0,65 im gesamten Feuchtebereich deutlich über denen der Proben mit niedrigerem W/Z-Wert liegen.

5.5 Ermittlung des Hydrationsgrad der Proben

Um beurteilen zu können, inwieweit die Lagerung der Proben bei verschiedenen Umgebungsfeuchten zu einer unterschiedlichen Nachhydratation geführt hat, wurde aus dem thermogravimetrisch bestimmten Gewichtsverlust zwischen 120°C und 1000°C nach der Methode von Capeland der Hydrationsgrad ermittelt.

Mit dieser Methode, die jedoch zur Bestimmung des Hydrationsgrades als vergleichsweise ungenau anzusehen ist, konnte bei den Proben, deren Hydratation nach 7 Tagen gestoppt wurde, auch bei den hohen Lagerfeuchten keine

Veränderung des Hydratationsgrades gegenüber den Ausgangswerten bzw. keine Nachhydratation festgestellt werden. Auch ergaben sich keine Hinweise auf Unterschiede zwischen den Hydratationsgraden der "trocken" nachgelagerten Proben und den bei relativ hohen Feuchten nachgelagerten Proben.

5.4 Untersuchungen zum Einfluß der Materialfeuchte auf die Transportvorgänge

Zur Klärung der Frage, in welcher Weise die Materialfeuchte die Transporteigenschaften eines zementgebundenen Baustoffes beeinflusst, wurden an Proben mit unterschiedlichen Ausgleichsfeuchten, die Transportkoeffizienten für Wasseraufnahme, Wasserdampfdiffusion und Gaspermeabilität bestimmt.

5.4.1 Einfluß der Materialfeuchte auf die kapillare Wasseraufnahme

Die Ergebnisse von Messungen der Wasseraufnahme an unterschiedlich feuchten, 90 Tage hydratisierten Betonproben sind in Bild 36 dargestellt. Die entsprechenden Diagramme für die übrigen Probenserien sind im Anhang wiedergegeben.

Auch bei den übrigen Probenserien nimmt der Wasseraufnahmekoeffizient mit steigendem Feuchtegehalt in gleicher Weise, wie in Bild 36 erkennbar, ab.

Bild 36 ist zu entnehmen, daß im Feuchtebereich bis 66 % r.F. die Zunahme der Probenfeuchte nur zu einer geringen Abnahme des Wasseraufnahmekoeffizienten führt. Erst im Feuchtebereich zwischen 66 % und 76 % r.F. beginnt eine verstärkte Reduzierung der Wasseraufnahmekoeffizienten.

Da die Wasseraufnahmekoeffizienten in vergleichbarer Weise wie die entsprechenden Porositätsdaten von der Materialfeuchte abhängen, ist davon auszugehen, daß die Abnahme der Wasseraufnahmekoeffizienten mit zunehmender Materialfeuchte eine Folge der mit zunehmender Ausgleichsfeuchte erfolgenden Porenvolumenreduzierung ist. Änderungen des Kontaktwinkels zwischen den

Porenwänden und dem Wasser durch Zunahme der Sorptionsschichtdicke scheinen demnach auf den Saugprozeß nur einen vernachlässigbar geringen Einfluß zu haben.

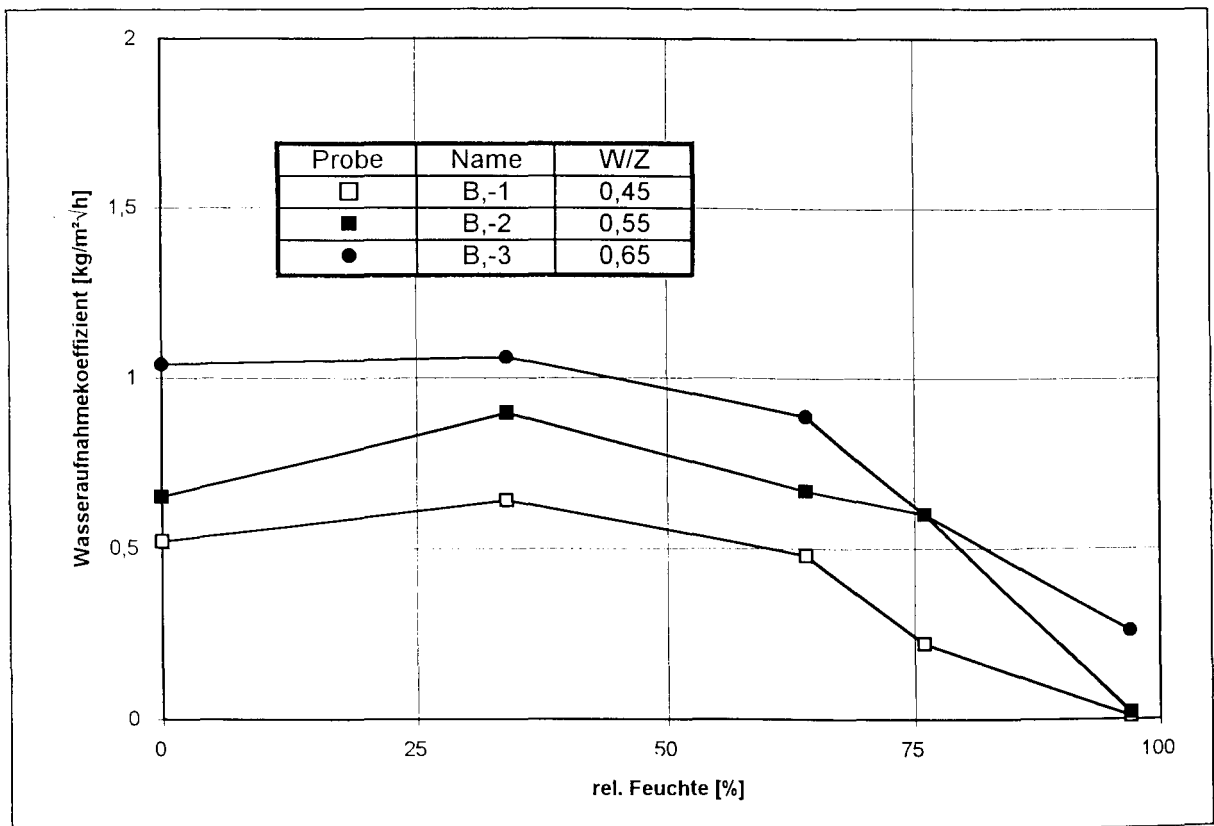


Bild 36: Abhängigkeit der Wasseraufnahmekoeffizienten von Betonproben, die mit W/Z-Werten zwischen 0,45 und 0,65 hergestellt und 90 Tage hydratisiert wurden, von der relativen Lagerfeuchte.

Die Wasseraufnahmekoeffizienten von Gasbeton besitzen die gleiche Relation zur relativen Feuchte wie die anderen Probenreihen, jedoch liegen die einzelnen Koeffizienten um eine Größenordnung über denen der zementgebundenen Proben. Eine Reduzierung der kapillaren Wasseraufnahme tritt bei Gasbeton oberhalb der relativen Ausgleichsfeuchte von 76 % auf (siehe Anhang).

5.4.2 Einfluß der Materialfeuchte auf die Wasserdampfdiffusion

Die Wasserdampfdiffusionskoeffizienten wurden in den in Tabelle 4.7 aufgeführten vier Feuchteintervallen ermittelt. Im Bild 36 sind exemplarisch für Betonproben, die mit W/Z-Werten zwischen 0,45 und 0,65 hergestellt und 7 Tage hydratisiert wurden, die für die einzelnen Feuchteintervalle gemittelten Wasserdampfdiffusionskoeffizienten über der relativen Luftfeuchte dargestellt. Demgemäß ist eine starke Abhängigkeit zwischen Materialfeuchte und Diffusionskoeffizient vorhanden. In dem gleichen Feuchteintervall ist diese Korrelation bei den vorliegenden Proben enger als die Korrelation zwischen W/Z-Wert und Diffusionskoeffizient. Diese Feststellung gilt auch für die übrigen untersuchten Proben (siehe Anhang).

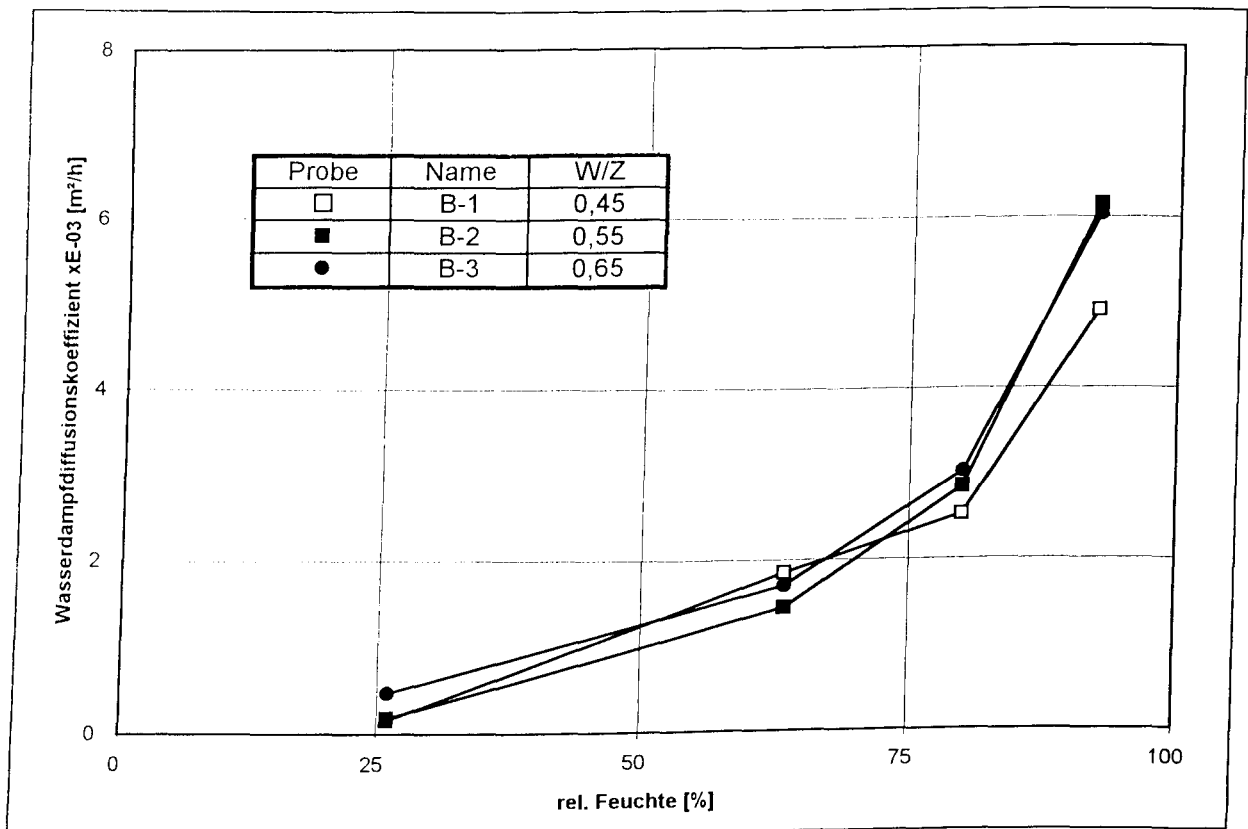


Bild 37: Abhängigkeit der Wasserdampfdiffusionskoeffizienten von der relativen Luftfeuchte, gemessen an Betonproben, die mit W/Z-Werten zwischen 0,45 und 0,65 hergestellt und 90 Tage hydratisiert wurden.

Bei der Wasserdampfdiffusion ist auffällig, daß insbesondere die Koeffizienten der kurzzeitig hydratisierten Zementsteinproben und die Koeffizienten der Betonproben bei den niedrigen Feuchteintervallen höher sind als bei den Proben mit einer Hydrationsdauer von 90 Tagen und daß sich die Verhältnisse im Feuchteintervall 85 % - 97 % r. F. umkehren. Zu erklären ist diese Beobachtung damit, daß bei niedrigen Feuchten die reine Gasdiffusion überwiegt, die nur vom Porenvolumen abhängt und daher mit einer Reduzierung des Porenvolumens infolge zunehmender Hydratation abnimmt. Entsprechend überwiegt im Bereich hoher Feuchten der Anteil der Oberflächendiffusion bzw. der Transport in den durch Kapillarkondensation gefüllten Poren. Letzterer ist deutlich höher als die weniger leistungsfähige Gasdiffusion /51/.

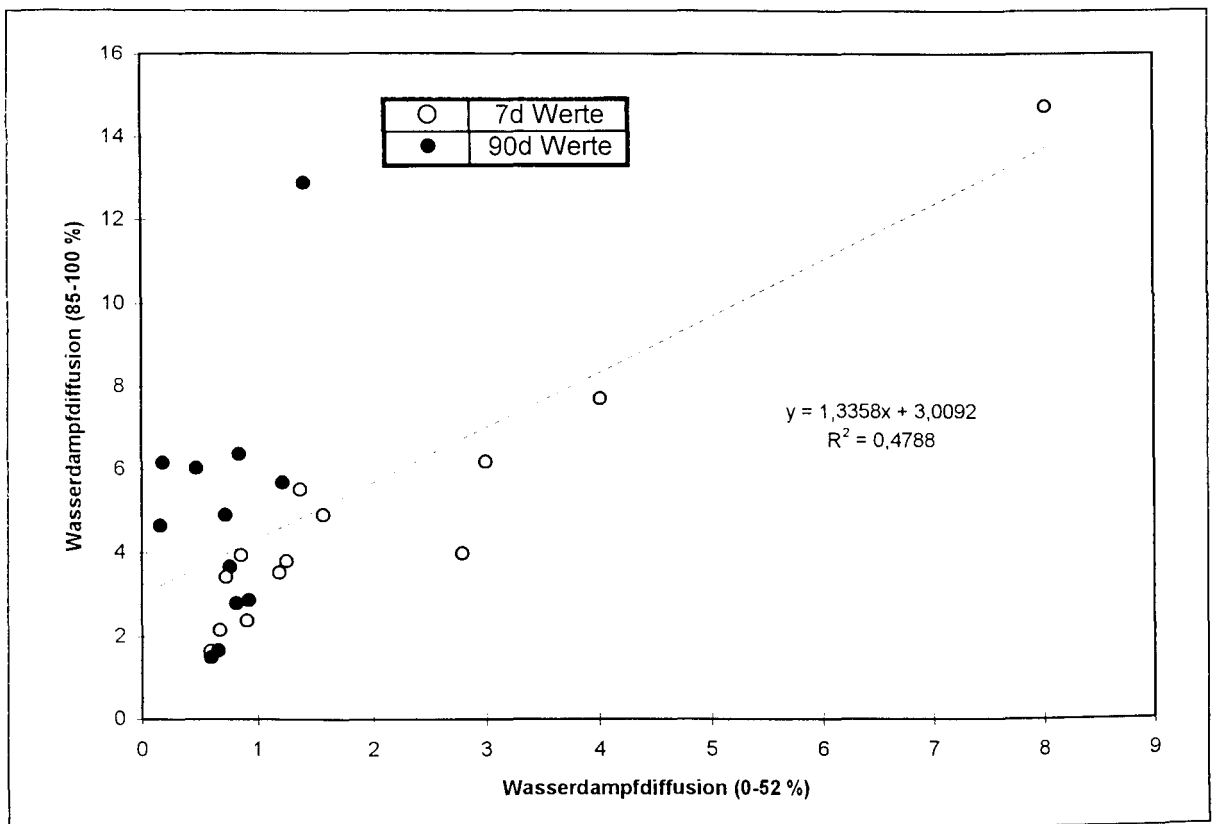


Bild 38: Abhängigkeit der der Wasserdampfdiffusionskoeffizienten von der relativen Luftfeuchte.

Dies steht auch im Einklang damit, daß der Transport in der flüssigen Phase verstärkt in feinen Poren mit einem Radius < 100 nm erfolgt. Der Porenanteil in diesem Porenradienbereich nimmt, wie die Porositätsuntersuchungen gezeigt haben, mit zunehmender Hydratation zu.

Der beschriebene Zusammenhang, der Überlagerung der beiden Diffusionstypen geht auch aus der Gegenüberstellung der Diffusionskoeffizienten für den Feuchtebereich 0-54 % r.F. und der für den Feuchtebereich 85-97 % r.F. hervor (vgl. Bild 38).

Für Gasbeton ist die Abhängigkeit des Wasserdampfdiffusionskoeffizienten von der Feuchte im Anhang wiedergegeben. Die Werte liegen im gesamten Feuchtebereich aufgrund der wesentlich höheren Porosität des Gasbetons deutlich über denen der zementgebundenen Proben. Die Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit steigender relativer Feuchte ist jedoch deutlich geringer als bei den übrigen Proben.

5.4.3 Einfluß der Materialfeuchte auf die Gaspermeabilität

Der Zusammenhang zwischen Ausgleichsfeuchte und Gaspermeabilität ist in Bild 39 exemplarisch für Betonproben, die mit drei verschiedenen W/Z-Werten und einer Hydratationsdauer von 90 Tagen hergestellt wurden, dargestellt. Die entsprechenden Diagramme für reinen Zementstein, Mörtel und Gasbeton sind im Anhang wiedergegeben.

Wie bei der Wasseraufnahme, so ist auch bei der Gaspermeabilität bis zu einer rel. Feuchte von 64 % kaum ein Einfluß der Feuchte auf die Transportkoeffizienten zu erkennen. Erst bei höheren Feuchten kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Permeabilitätskoeffizienten mit steigender Ausgleichsfeuchte.

Die Permeabilitätskoeffizienten liegen bei einer Ausgleichsfeuchte von 97 % im Mittel um 20% unter den Werten, die an den trockenen Proben bestimmt wurden.

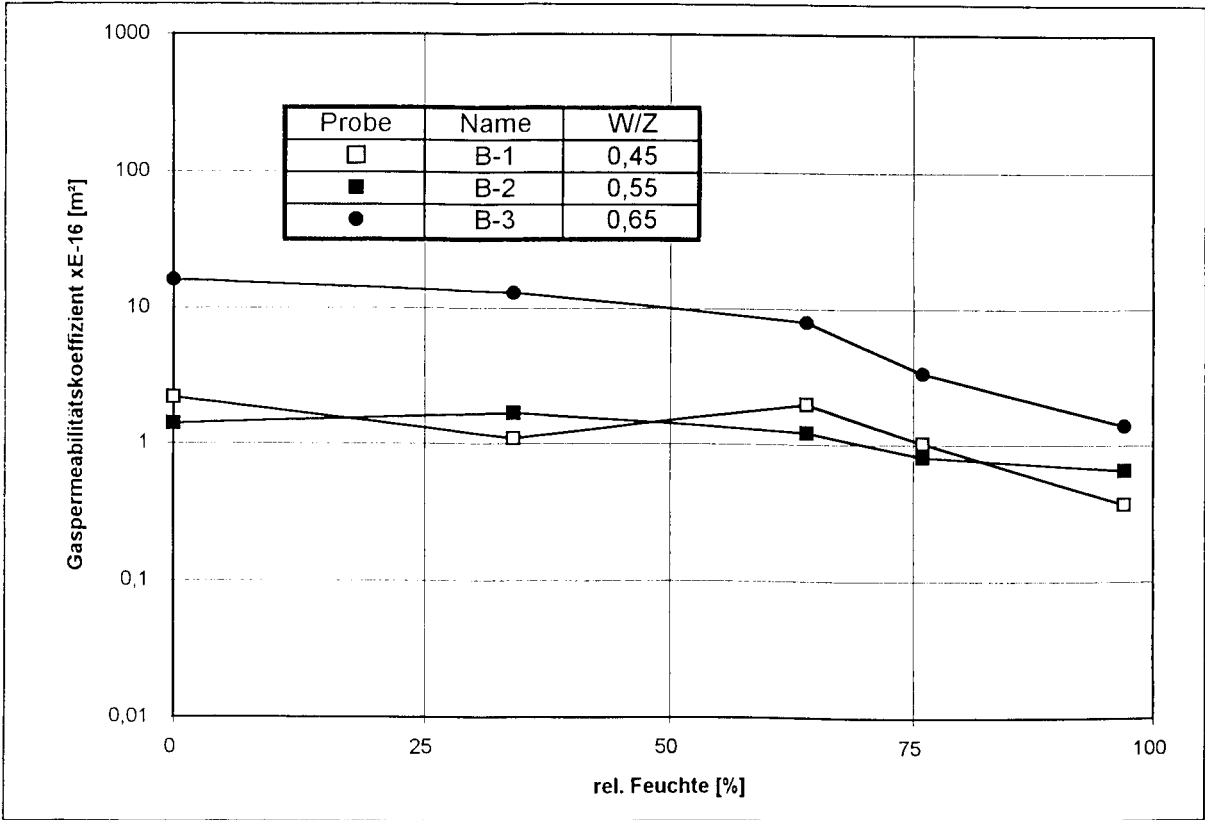


Bild 39: Zusammenhang zwischen Ausgleichsfeuchte und Gaspermeabilitätskoeffizienten von Betonproben, die mit W/Z-Werten zwischen 0,45 und 0,65 hergestellt und 90 Tage hydratisiert wurden.

Hinsichtlich ihrer Größenordnung und ihrer Abhängigkeit von der Lagerfeuchte stimmen die ermittelten Werte gut mit den Ergebnissen anderer Arbeiten /3, 52/ überein. So wurden beispielsweise von Parrott /52/ Permeabilitätsmessungen an Betonproben, die bei 50°C auf verschiedene Gleichgewichtsfeuchten getrocknet wurden, untersucht. Die Proben zeigten ebenfalls erst bei Gleichgewichtsfeuchten über 60 % r.F. eine verstärkte Abnahme der Permeabilität. Begründet wird dieses Verhalten damit, daß die feinen Verbindungskanäle zwischen den größeren Poren, die letztlich geschwindigkeitbestimmend für den Transport infolge eines Druckgefälles sind, mit zunehmender Feuchtigkeit durch Kapillarkondensation verschlossen werden.

5.5 Zusammenhang zwischen den Strukturkennwerten und den Transportkoeffizienten

5.5.1 Für Transportprozesse relevante Porositätsbereiche

Für die unterschiedlichen Transportmechanismen bzw. für den aus ihnen resultierenden Massestrom sind aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Natur der einzelnen Transportvorgänge Transporträume unterschiedlicher Größe, d.h. Poren mit definierten Grensradien von Bedeutung. Liegt die Dimension des Transportraums außerhalb der Grenzen, ist entweder kein Transport möglich oder der entsprechende Massenstrom ist im technischen Sinne bedeutungslos gering. Nicht immer ist die gesamte Porosität von Bedeutung, sondern in Abhängigkeit vom Transportmechanismus sind es unterschiedliche Teilporositäten:

- Der kapillare Wassertransport ist nur in Poren des Porenradienbereiches $100 \text{ nm} < r < 10 \text{ }\mu\text{m}$ möglich bzw. von Bedeutung (s.u.a. /53/).
- Für Diffusionsvorgänge sind Poren mit einem Radius $> 25 \text{ nm}$ Voraussetzung (vgl./2/). In /53/ werden als untere Grenze Porenradien von 1 nm angesehen. Ein oberer Grensradius für den transportrelevanten Porenbereich existiert nicht.
- Für Permetationsvorgänge, wie auch für den kapillaren Wassertransport, ist nach Schwiete und Ludwig /53/ ein unterer Grensradius $r = 100 \text{ nm}$ erforderlich. Ein oberer Grensradius existiert für diesem Transportmechanismus nicht.

Der Zusammenhang zwischen dem gesamten Porenvolumen und dem nach /2/ für Diffusionsvorgänge relevanten Teilporenvolumen (mit Porenradien $r > 25 \text{ nm}$) ist in Bild 40a wiedergegeben. In Bild 40b ist der Zusammenhang zwischen dem Porenvolumen mit $r > 25 \text{ nm}$ und den für den kapillaren Wassertransport und für Permetationsvorgänge relevanten Porenbereich mit $r > 100 \text{ nm}$ dargestellt.

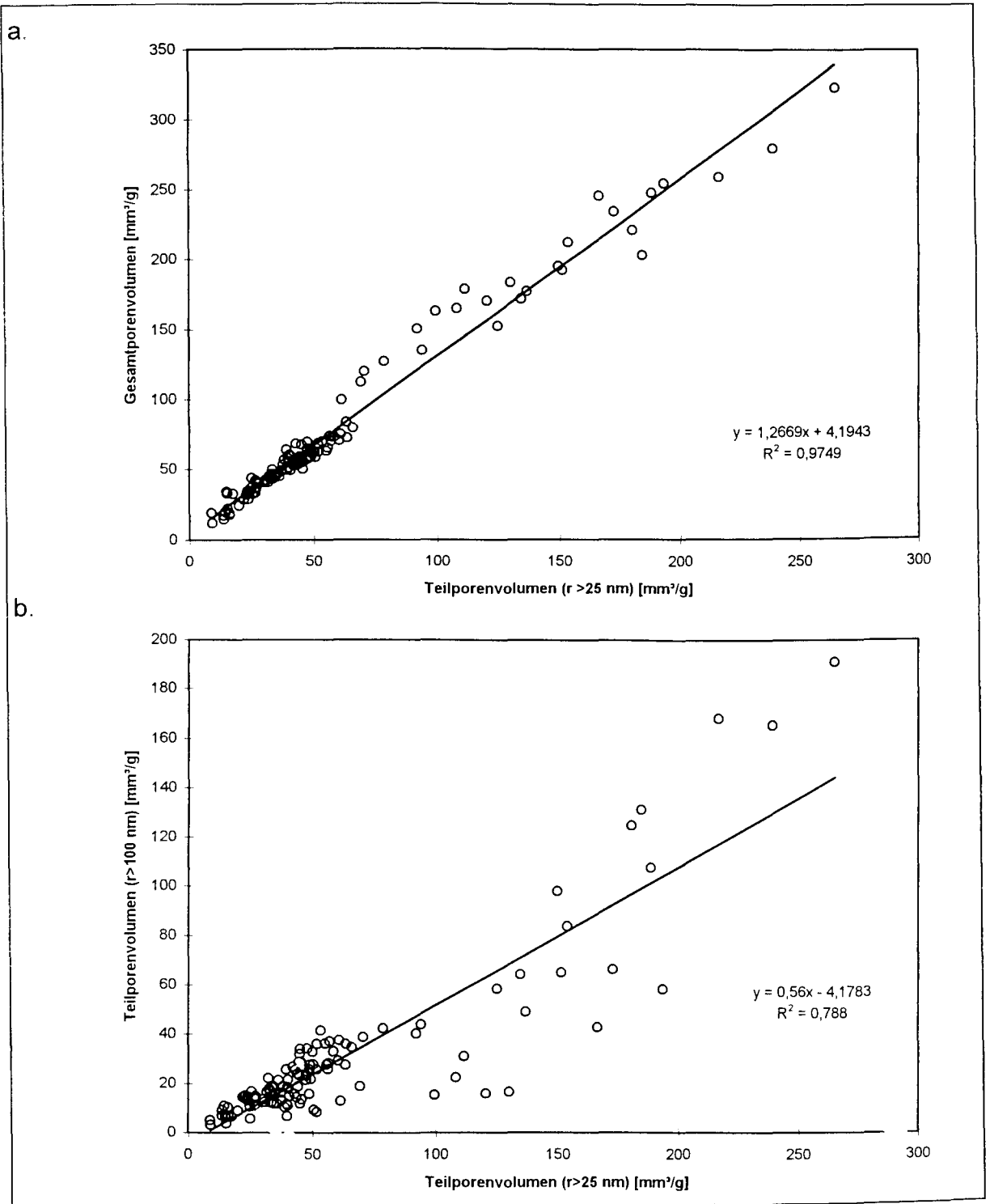


Bild 40: Korrelation zwischen dem Gesamtporenvolumen und dem Teilporenvolumen mit $r > 25$ nm (40 a) und zwischen dem Teilporenvolumen mit $r > 25$ nm und dem Teilporenvolumen mit $r > 100$ nm (40 b).

Vorab sind in Bild 40a die für die Diffusion zur Verfügung stehenden Porenvolumina jeweils dem mittels Quecksilberporosimetrie gemessenem Gesamtporenvolumen gegenübergestellt. Die Korrelation erscheint vergleichsweise streng. Dies beruht unter anderem darauf, daß aufgrund der Formen der kumulativen Porenradienverteilungen von zementgebundenen Materialien (vergl. beispielsweise Bild 33 a und b) im allgemeinen der Volumenanteil kleinerer Poren relativ gering ist, so daß für ein und dieselbe Probe dem Teilporenvolumen (für Porenradien $> 25 \text{ nm}$) ein nur geringfügig höheres Gesamtporenvolumen gegenüber zu stellen ist. Entsprechend der Regressionsgraden beträgt dieser Porenanteil durchschnittlich 25 % des Porenanteils, welche den Radienbereich von $0,025 \text{ }\mu\text{m}$ bis $10 \text{ }\mu\text{m}$ umfaßt.

In Bild 40 b ist das Porenvolumen, welches für den Diffusionsprozeß dominierend ist (Porenradiengereich $> 25 \text{ nm}$), dem Porenvolumen gegenüber gestellt, das den Permeationsstrom bzw. die Kapillarleitung bestimmt (Teilporenvolumen für Porenradien $> 100 \text{ nm}$). Diese Korrelation ist weit weniger streng als die in Bild 40 a dargestellte. Dies wird auch verständlich, wenn man bedenkt, daß das Volumen im Radienbereich zwischen $0,025 \text{ }\mu\text{m}$ und etwa $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ bei zementgebundenen Stoffen sehr stark von den Herstellungsparametern (W/Z-Wert, Hydratationsgrad) abhängt und sich demgemäß sehr große Unterschiede im Anstieg der kumulativen Porenradienverteilungskurven in diesem Bereich ergeben können. Andererseits ist das Porenvolumen im Radienbereich zwischen etwa $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ und $10 \text{ }\mu\text{m}$ von anderen Herstellungsparametern (beispielsweise vom Verdichtungsgrad, des Verhaltens des Frischmörtels, vom Einschluß der beim Anmischen eingeschlossenen Luft etc.) abhängig, so daß die in Bild 40 b angetroffene schwache Korrelation der beiden Teilporenvolumina nur die größeren Unterschiede in den Herstellungsbedingungen der Proben widerspiegelt.

In den folgenden Abschnitten wird im einzelnen untersucht, in welcher Weise die Transportkoeffizienten mit den im entsprechenden Porenradienintervall vorhandenen, d.h. mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten, Porenvolumen korrelierbar sind.

5.5.2 Korrelation zwischen Porosität und kapillarer Wasseraufnahme

Die Korrelation zwischen dem Wasseraufnahmekoeffizienten und dem Gesamtporenvolumen der untersuchten zementgebundenen Proben ist in Bild 41 a dargestellt. In Bild 41 b sind die Wasseraufnahmekoeffizienten gegen das für den kapillaren Wassertransport relevante Porenvolumen (Porenradienbereich $r > 100$ nm) aufgetragen. Im Anhang sind die entsprechenden Diagramme für die einzelnen Gruppen aufgesplittet.

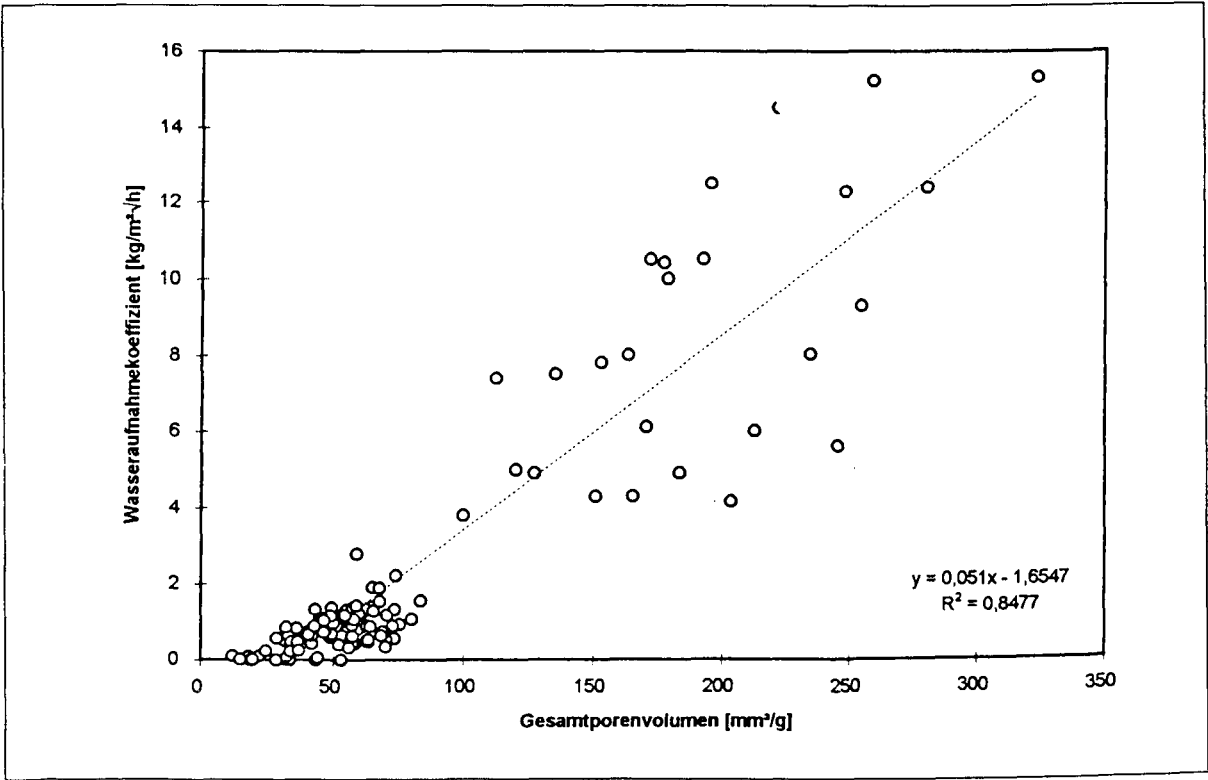


Bild 41a: Korrelation der Wasseraufnahmekoeffizienten mit dem Gesamtporenvolumen.

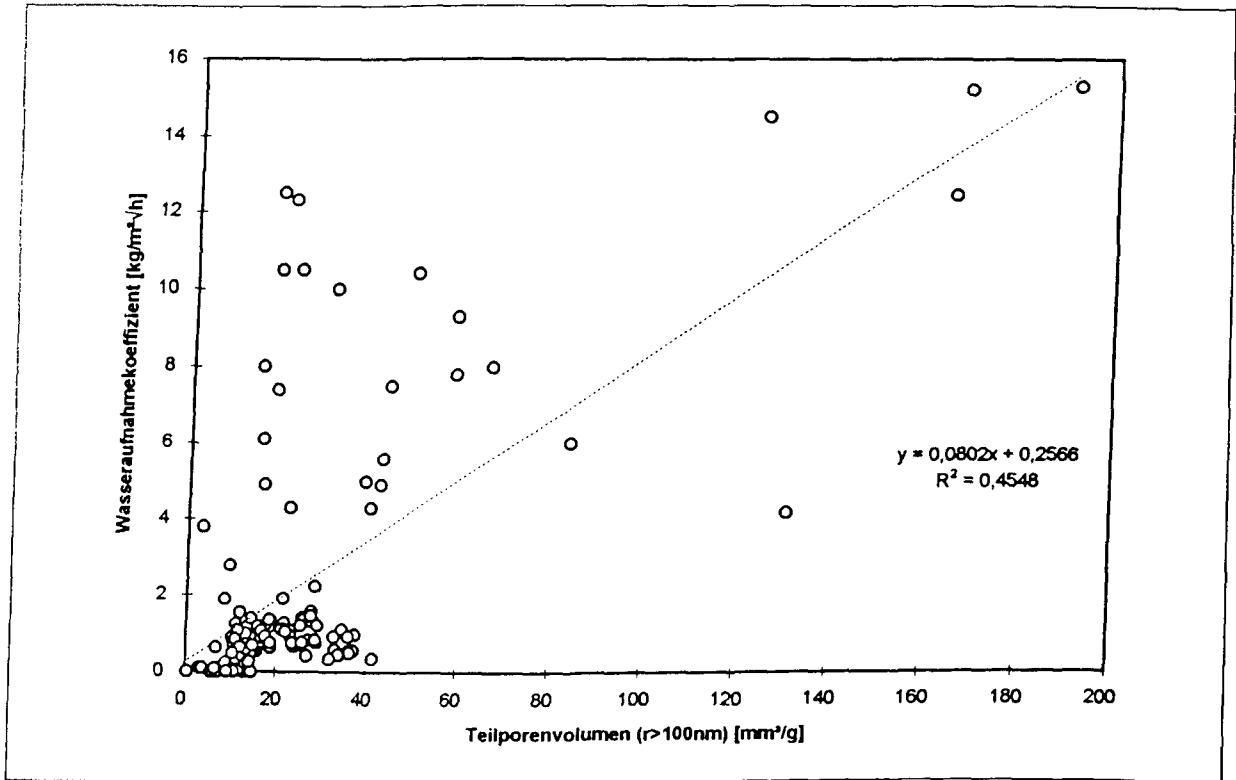


Bild 41b: Korrelation der Wasseraufnahmekoeffizienten mit der Teilporenvolumen $r > 100 \text{ nm}$ (41b).

Bezieht man die an den zementgebundenen Baustoffen ermittelten Transportkoeffizienten auf das Gesamtporenvolumen, so kann man eine vergleichsweise gute Korrelation feststellen (vgl. Bild 41 a). Überraschenderweise ist die entsprechende Korrelation mit dem tatsächlich für diese Transportart maßgeblichen Porenvolumenanteil (vgl. Bild 41 b) deutlich schwächer ausgeprägt. Ursache dafür ist offenbar der Umstand, daß das Volumen der für den Transport maßgeblichen Kapillaren mittels Quecksilberporosimetrie grundsätzlich nicht richtig erfaßt werden kann. So werden beispielsweise Luftporen, die den Zug einer betrachteten Kapillare unterbrechen, bei der Quecksilberporosimetrie dem Volumenanteil der wasserziehenden Kapillare zugeschlagen. D. h. dieses Kapillarvolumen wird durch die Meßmethode überschätzt. Durch Vergleich der entsprechenden Korrelationen von Mörtelproben, die mit Luftporenbildner und solchen, die ohne Luftporenbildner hergestellt worden sind, findet dieser Sachverhalt eine deutliche Bestätigung (vgl. Bilder im Anhang).

Die strengere Korrelation zwischen Gesamtporosität und Wasseraufnahmekoeffizienten, die für alle Ensembles gleicher Probenart gilt (s. die einzelnen Bilder im Anhang), ist offenbar dadurch begründet, daß die Proben mit geringerem Radius an dem gerichteten Nettostofftransport zwar nicht direkt beteiligt sind. Aufgrund ihrer hohen Anzahl, ihrer starken Querverästelungen, ihres hohen Volumenanteils und der kurzen Distanzen liefern diese feinen Poren aber einen entscheidenden - vermutlich bisher unterschätzten - Anteil zum Kapillartransport. Hierbei ist der Transport in den feinen Kapillaren eher auf Oberflächendiffusion als auf kapillares Saugen zurückzuführen. D. h., auch hier überlagern sich verschiedene Transportarten, so daß es grundsätzlich nicht möglich erscheint, aus den vorhandenen Volumen der Kapillaren, die für den Kapillartransport zur Verfügung stehen, allein auf die kapillare Saugfähigkeit zementgebundener Materialien zu schließen. Hierfür müssen offenbar auch die sich überlagernden Phänomene, wie die Oberflächendiffusion in den engen Kapillaren bei diesem Transport, mit berücksichtigt werden.

5.5.3 Korrelation zwischen Porenvolumen und Wasserdampfdiffusion

Die Korrelation zwischen Wasserdampfdiffusion und Porenvolumen wurde nur für die Diffusionskoeffizienten im Feuchteintervall 0-55 % r.F. untersucht, da bei höheren Feuchtegehalten, wie in Kap. 5.2.2 festgestellt, die Gasdiffusion von anderen Transportarten überlagert wird und von diesen nicht zu trennen ist.

In Bild 42 sind die Wasserdampfdiffusionskoeffizienten gegen das Gesamtporenvolumen (42a) bzw. gegen das Teilporenvolumen $r > 25$ nm (42b) aller untersuchten zementgebundenen Proben aufgetragen.

Den beiden Bildern kann man entnehmen, daß die Wasserdampf-Diffusionskoeffizienten deutlich strengere Korrelationen zum Gesamtporenvolumen bzw. zum Teilporenvolumen (für Radien > 25 nm) aufweisen, als beispielsweise die entsprechenden Korrelationen zwischen kapillarer Wasseraufnahme und Porosität.

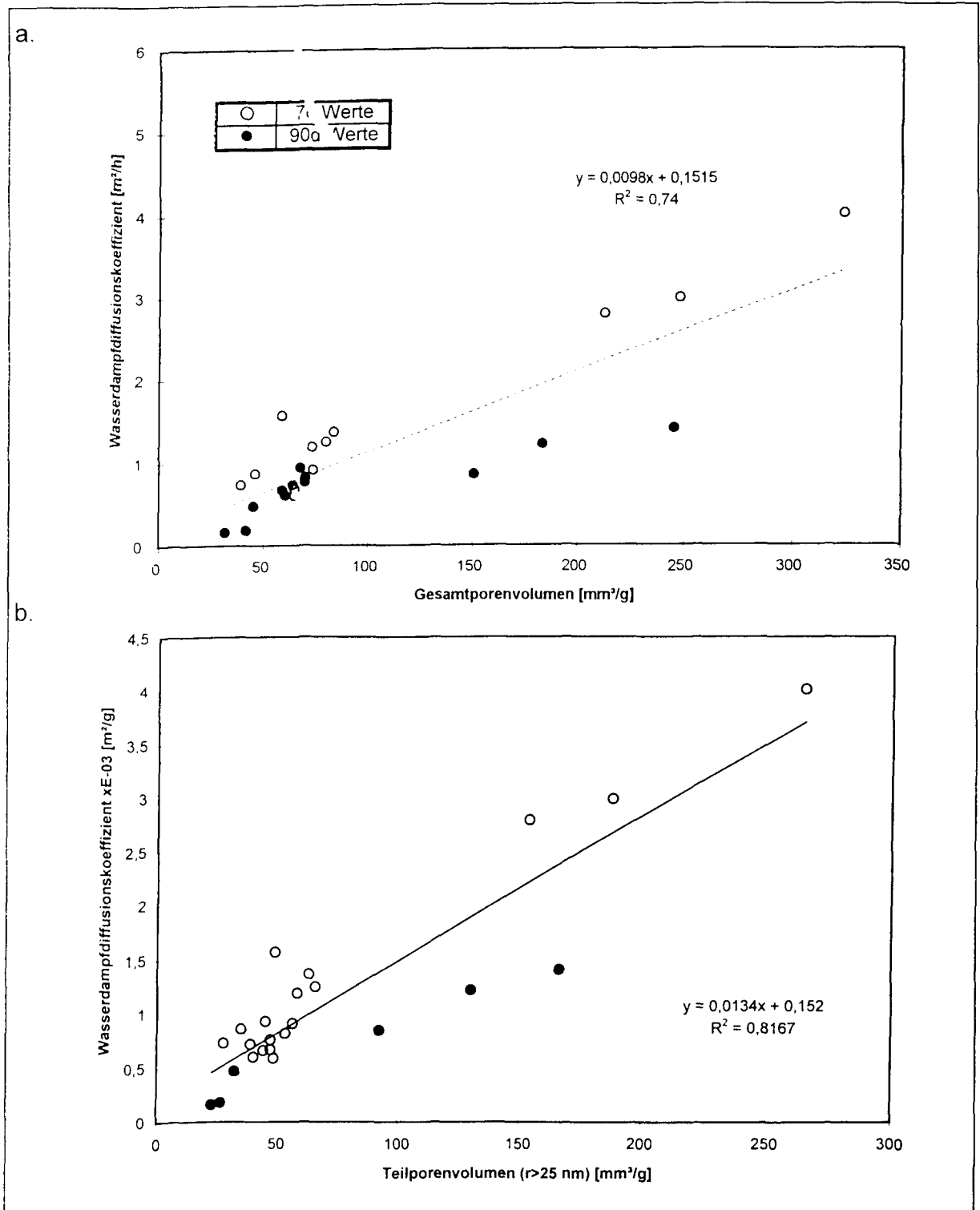


Bild 42: Korrelation der Wasserdampfdiffusionskoeffizienten mit dem Gesamtporenvolumen (42a) und mit dem Teilporenvolumen $r > 25$ nm (42b). Berücksichtigt wurden nur die für das Feuchteintervall 0-54 % rel. Feuchte an den zementgebunden Proben bestimmten Koeffizienten.

Vergleicht man die beiden Bezugsgrößen (Gesamtporenvolumen bzw. Teilvolumen) zu den Wasserdampfdiffusionskoeffizienten, so stellt man fest, daß die Korrelation zwischen dem tatsächlich für diesen Transportprozeß relevanten Porenvolumen und dem Transportkoeffizienten stärker ist, als zwischen Gesamtvolumen und Transportkoeffizienten. Interessanterweise weisen die zementgebundenen Proben, die 90 Tage gelagert worden sind, generell geringere Wasserdampfdiffusionskoeffizienten auf als die Proben, die zwar die gleiche Porosität besitzen (dies gilt sowohl für die Gesamtporenvolumina, als auch für die Teilporenvolumina), aber nur 7 Tage hydratisiert wurden. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß die 90 Tage lang hydratisierten Proben höhere fraktale Dimensionen ihrer Porenwände aufweisen, als die in geringerem Umfange hydratisierten Proben; wodurch sich im betrachteten Feuchtebereich durch Zwischensorption der Wassermoleküle an energiereichen Plätzen mit längeren Verweildauern netto geringere Diffusionskoeffizienten ergeben.

5.5.4 Korrelation zwischen Porenvolumen und Gaspermeabilität

In Bild 43 a sind die an den zementgebundenen Proben bei unterschiedlicher Probenfeuchtigkeit aufgenommenen Gaspermeabilitätskoeffizienten dem jeweiligen Gesamtporenvolumen gegenübergestellt. In Bild 43b sind den Gaspermeabilitätskoeffizienten die für den Gastransport relevanten Teilporenvolumina (Porenradienbereich $> 100 \text{ nm}$) gegenübergestellt. Den Bildern kann man entnehmen, daß es zwischen den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Kenngrößen keine klare Korrelation gibt. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Strömung des Gases infolge eines Totaldruckgefälles nicht linear von dem Porenradius abhängt, sondern, daß der Massenstrom quadratisch von diesem abhängt. Das heißt, einzelne große Poren (beispielsweise solche, die mit der Quecksilberporosimetrie, die in diesem Fall auf Porenradien $< 10 \text{ }\mu\text{m}$ begrenzt ist, nicht erfaßt werden) bestimmen alleine die Gaspermeabilität. Daher ist auch kein Zusammenhang zwischen den Gaspermeabilitätskoeffizienten und dem mittels Quecksilberporosimetrie gemessenen Porenvolumina herzustellen.

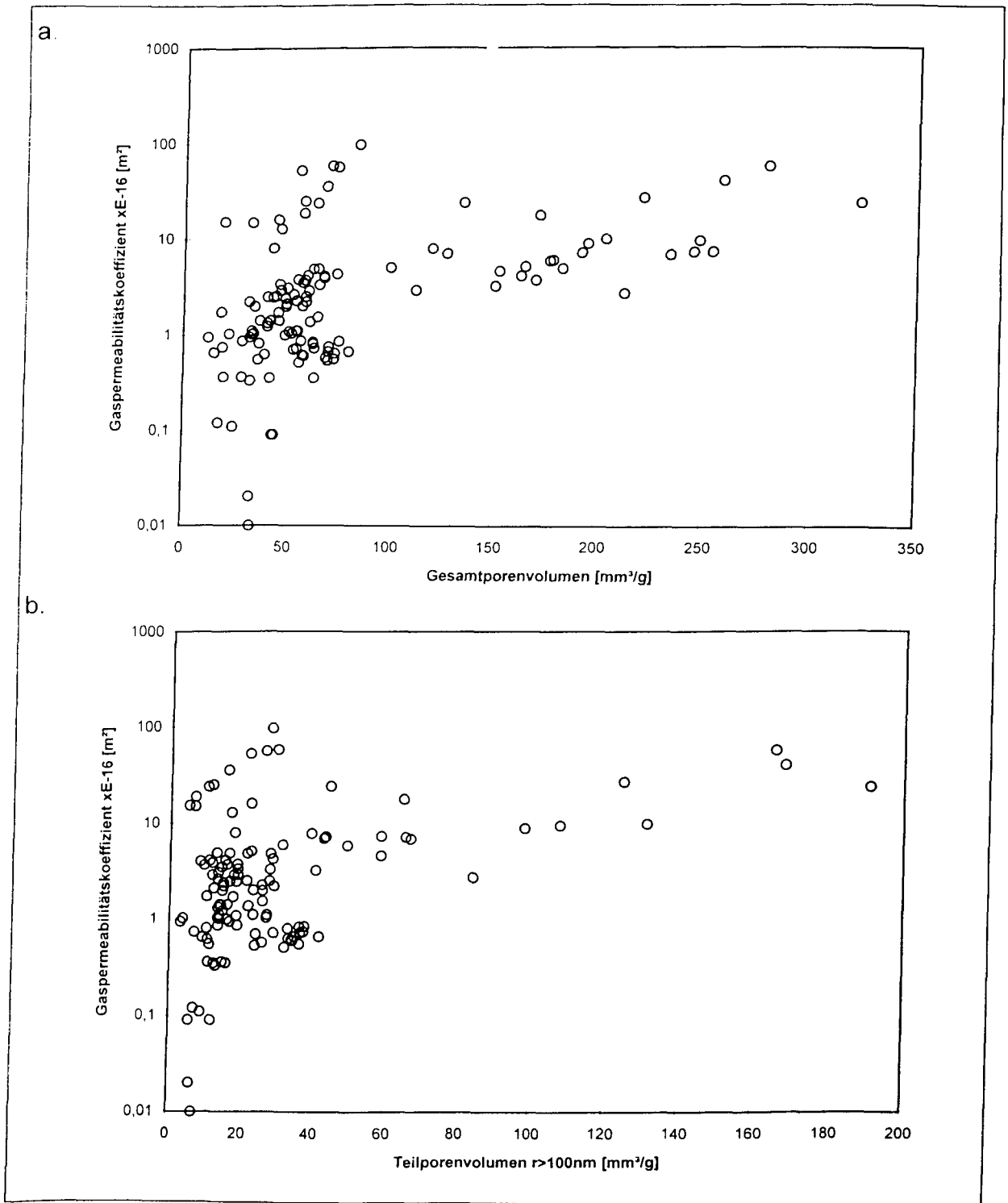


Bild 43: Korrelation zwischen den Gaspermeabilitätskoeffizienten und dem Gesamtporenvolumen (Bild 43 a) bzw. dem Teilporenvolumen $r > 100 \text{ nm}$ (Bild 43 b).

5.6 Beziehungen zwischen unterschiedlichen Transportvorgängen

5.6.1 Wasseraufnahme und Gaspermeabilität

Eine Relation zwischen Wasseraufnahme und Gaspermeabilität wurde bisher auf theoretischem Wege nicht hergeleitet, obwohl ein solcher wahrscheinlich erscheint, da entsprechende Relationen zwischen der Wasseraufnahme und der Wasserpermeabilität und zwischen Wasserpermeabilität und Gaspermeabilität als gesichert nachgewiesen gelten /54/.

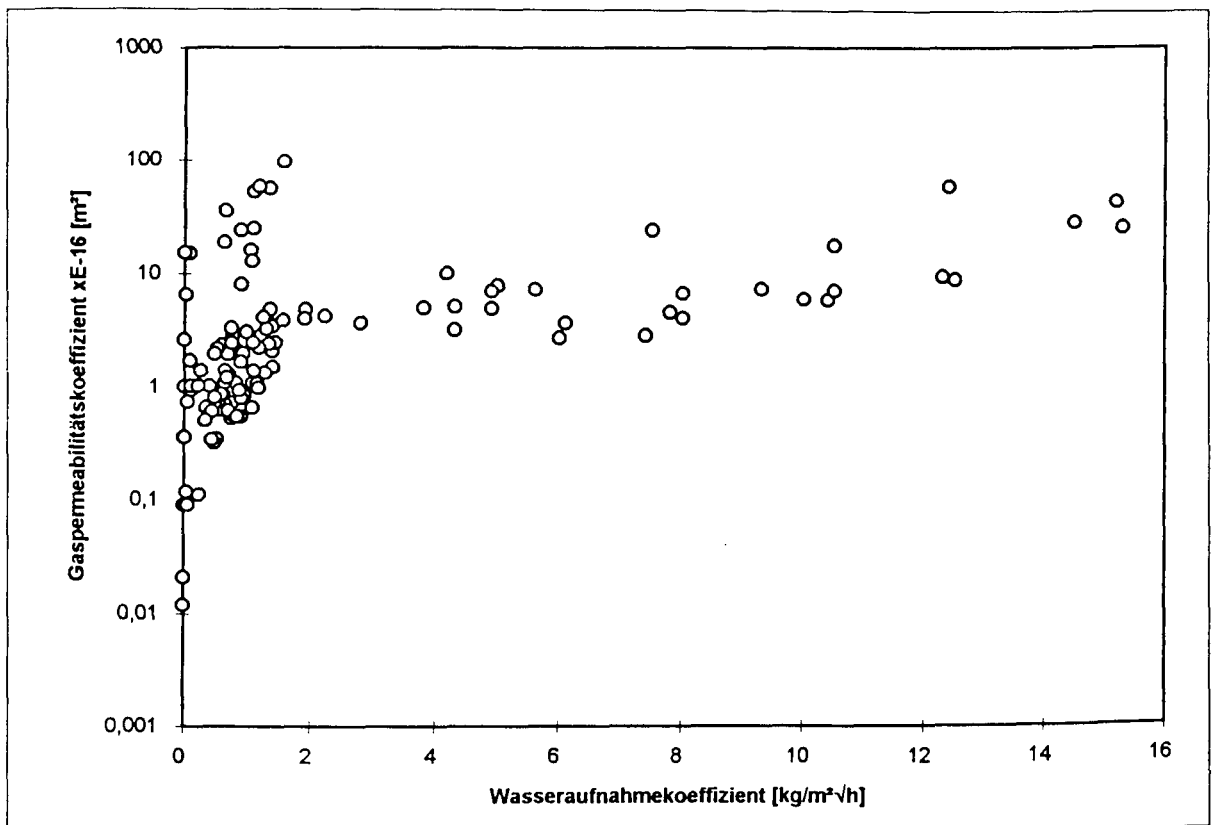


Bild 44: Gegenüberstellung der an den zementgebundenen Proben jeweils gemessenen Wasseraufnahmekoeffizienten und Gaspermeabilitätskoeffizienten.

In Bild 44 sind die an den einzelnen Proben jeweils gemessenen Wasseraufnahmekoeffizienten den entsprechenden Gaspermeabilitätskoeffizienten gegenübergestellt.

Dem Bild kann man entnehmen, daß bei Gaspermeabilitätswerten unterhalb $0,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ keine merkliche Wasseraufnahme erfolgt. Demgegenüber können die Proben, die einen Permeabilitätskoeffizienten von mindestens 5×10^{-16} aufweisen, in stark unterschiedlichem Maße Wasser aufnehmen. Dies ist - wie schon mehrfach diskutiert - offenbar darauf zurückzuführen, daß für einen hohen Gastransport, der sich in einem hohen Gaspermeabilitätskoeffizienten ausdrückt, wenige große Poren ausreichen, die den gesamten Probenquerschnitt in Strömungsrichtung durchziehen, während für eine hohe Wasseraufnahme ein breiteres Spektrum von Kapillaren in dem entsprechenden, für den Transport günstigen Porenradienbereich liegen müssen.

5.6.2 Gaspermeabilität und Wasserdampfdiffusion

Der Zusammenhang zwischen der Gaspermeabilität und der Wasseraufnahme ist im Bild 45 wiedergegeben. Berücksichtigt wurden bei der Gegenüberstellung nur die an den trockenen Proben ermittelten Kennwerte.

Der Gegenüberstellung kann man entnehmen, daß die Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf im Vergleich zu den Sauerstoff-Permeabilitätskoeffizienten für die untersuchten Proben einen Wertebereich von etwa $0,2$ bis $4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$ überstreichen, während dieser bei den Gaspermeabilitätskoeffizienten den Wertebereich von $0,5$ bis $100 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ umfaßt.

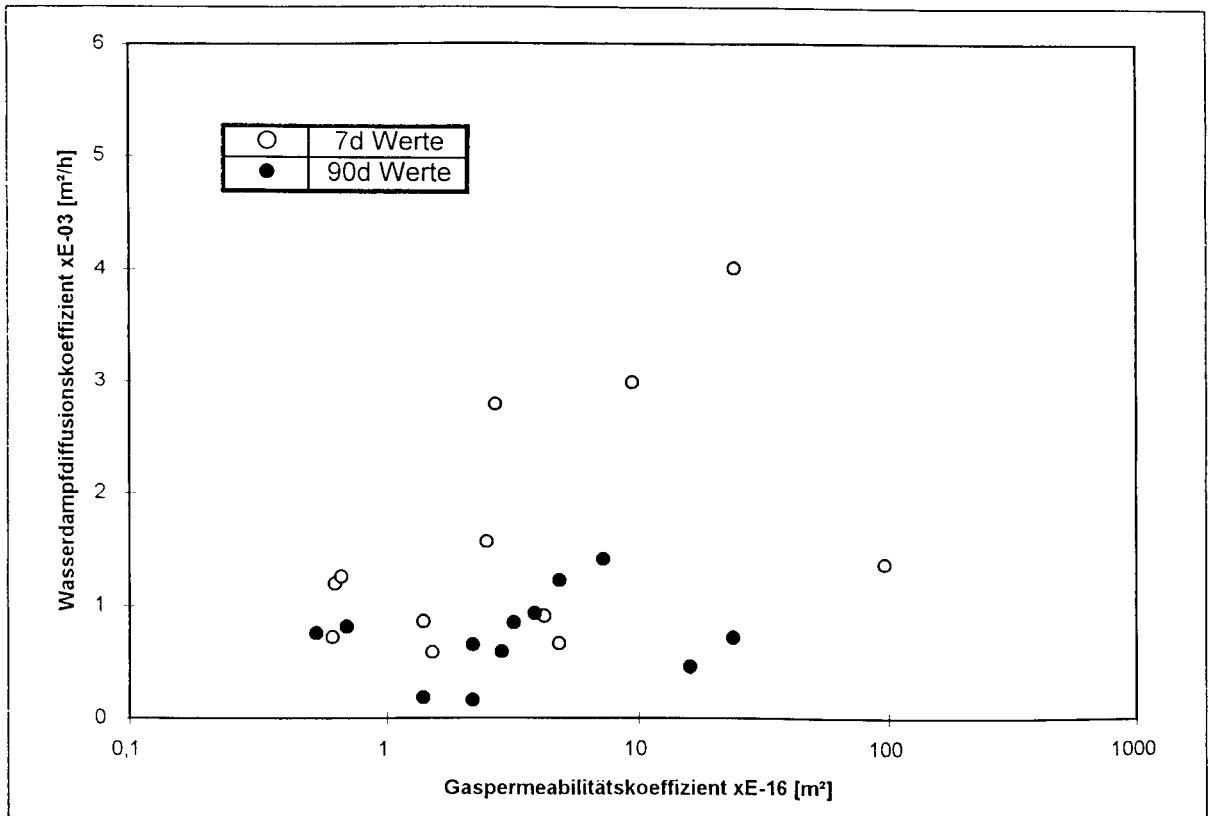


Bild 45: Gegenüberstellung der an den einzelnen Proben gemessenen Wasserdampfdiffusionskoeffizienten und der jeweiligen Gaspermeabilitätskoeffizienten.

Die Korrelation zwischen diesen beiden Kenngrößen ist naturgemäß gering, weil insbesondere bei Permeation des Stoffes sehr große Poren, die die gesamte durchströmte Materialstärke durchziehen, überproportional den Stofftransport bestimmen, während bei der Diffusion unter Normalbedingungen das gesamte, für die Diffusion relevante Porenvolumen ein Beitrag leistet. Ab Poren mit Radien bzw. Kapillarweiten > 25 nm findet kein bevorzugter Transport infolge Diffusion statt. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, daß die 90 Tage lang hydratisierten, zementgebundenen Proben im Durchschnitt geringere Wasserdampfdiffusionskoeffizienten aufweisen, als die nur 7 Tage lang hydratisierten Proben. Ein entsprechendes Verhalten zeigen Gaspermeabilitätskoeffizienten nicht. Dies stützt die geäußerte Vermutung, daß bei der Permeation tatsächlich nur größere Poren wesentliche Beiträge zum Massentransport liefern.

5.6.3 Wasseraufnahme und Wasserdampfdiffusion

In Bild 46 sind die jeweils an den zementgebunden Proben gemessenen Wasseraufnahmekoeffizienten den entsprechenden Wasserdampfdiffusionskoeffizienten gegenübergestellt. Berücksichtigt wurden dabei nur die Wasseraufnahmekoeffizienten, die an den trockenen Proben ermittelt wurden und die Wasserdampfdiffusionskoeffizienten, die im Feuchteintervall 0 - 54 % r. F. bestimmt wurden.

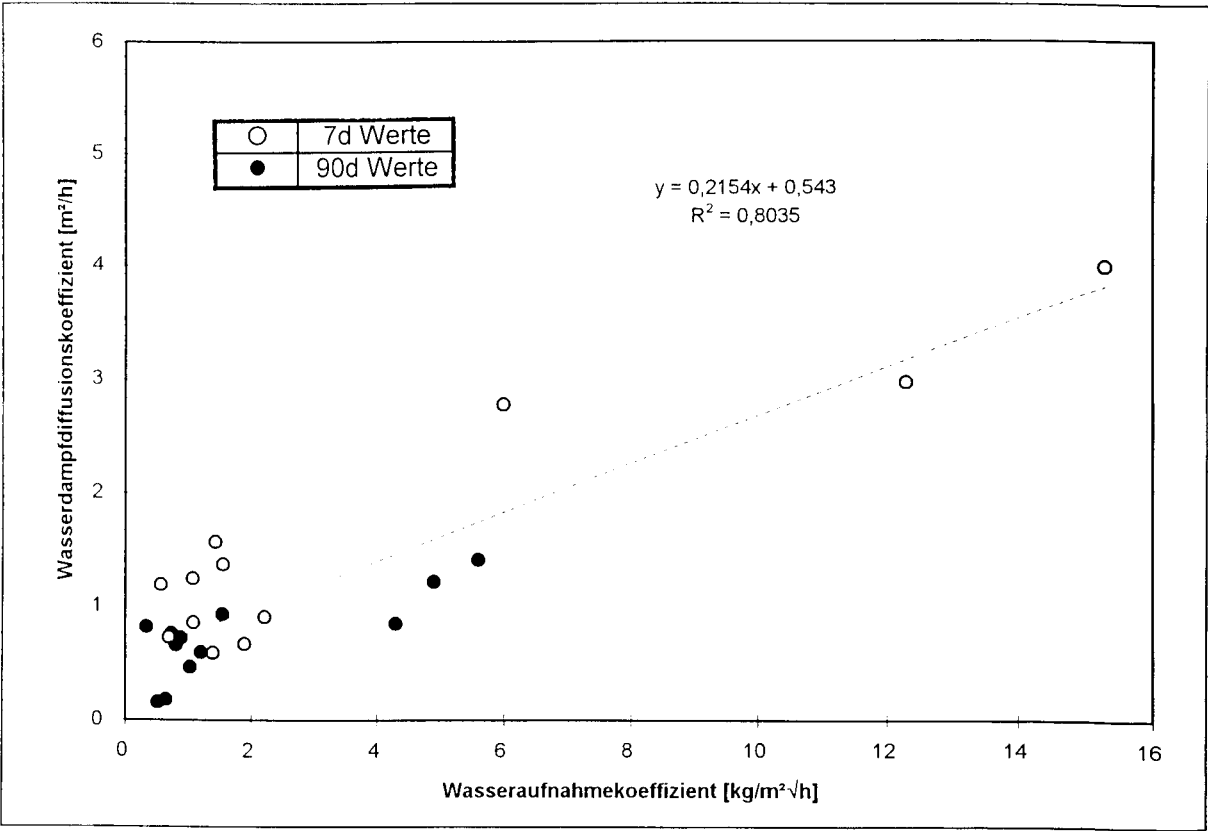


Bild 46: Gegenüberstellung der an den zementgebundenen gemessenen Wasserdampfdiffusionskoeffizienten und der jeweiligen Wasseraufnahmekoeffizienten.

Die Gegenüberstellung der Kennwerte macht deutlich, daß zwischen Wasseraufnahmekoeffizient und Wasserdampf-Diffusionskoeffizient eine ausgeprägte Korrelation besteht. Interessant ist auch hier wiederum, daß die 90

Tage lang hydratisierten, zementgebundenen Proben hinsichtlich der Wasserdampfdiffusionskoeffizienten im unten Wertebereich liegen.

Die vorgefundene strengere Korrelation zwischen Diffusionskoeffizienten und Wasseraufnahmekoeffizienten ist dadurch begründet, daß die für den Stofftransport relevanten Porenklassen in etwa in gleichem Größenordnungsbereich liegen, und daß in statistischer Hinsicht eine ausreichende Repräsentanz der verschiedenen Porenklassen in den Volumina der hier untersuchten Probengrößen vorhanden sind, während dies bei den Permeationsversuchen vermutlich noch nicht gegeben ist. So kann man sich vorstellen, daß die bei den Permeationsversuchen im Volumen des geprüften Probekörpers, beispielsweise 10 000 Poren mit einer Porengröße von 1 μm enthalten sind, während die den Gastransport bestimmenden Poren von 100 μm (die zudem von der Quecksilberporositätsmethode nicht erfaßt werden können) entweder gar nicht oder zehnfach vertreten sind und demgemäß Permeabilitätsversuche an ein und derselben Probenart an verschiedenen Probekörpern Streuungen aufweisen, die diese Streuungen des Vorhandenseins sehr großer Poren widerspiegeln.

6 Zusammenfassung

Für den Ablauf von Korrosionsvorgängen in porösen Baustoffen ist von ausschlaggebender Bedeutung, inwieweit die innere Oberfläche von aggressiven Lösungen und Schadgasen über einen Transport durch das Porensystem erreicht wird. Für den Korrosionsumfang und die Korrosionsgeschwindigkeit sind somit neben Transportmechanismen vor allem die Größe und der Aufbau des Porensystems wesentliche Einflußgrößen.

In den hauptsächlich experimentell ausgerichteten Forschungsvorhaben sollte daher der geometrische Aufbau des Porensystems in Zementstein und Mörtel in Abhängigkeit vom W/Z-Wert und dem Hydratationsgrad untersucht und mit verschiedenen Transportmechanismen korreliert werden. Daneben sollen Untersuchungen darüber durchgeführt werden, welche Porenanteile bei

bestimmten Ausgleichsfeuchten noch frei von Wasser sind und damit für bestimmte Transportmechanismen zur Verfügung stehen.

Ziel des Forschungsvorhabens sollte sein, unter Verknüpfung des geometrischen Aufbaues des Porensystems mit Transportmechanismen, die für einen korrosiven Angriff zur Verfügung stehenden Reaktionsoberflächen abzuschätzen.

Gemäß der Zielsetzung wurde in folgenden Teilschritten vorgegangen:

- Herstellung, Charakterisierung und Präparation der für die nachfolgenden Untersuchungen verwendeten Zementstein-, Mörtel- und Betonproben.
- Bestimmung der Porenanteile, die für den Transport von Lösungen und Schadgasen maßgeblich sind und Abschätzung ihrer Größe.
- Ermittlung der Porenanteile, die bei bestimmten Feuchtegehalten noch frei von Wasser sind und damit für bestimmte Transportmechanismen zur Verfügung stehen.
- Untersuchung der Verbundenheit größerer Bereiche eines Porensystems und der räumlichen Anordnung und Verknüpfung der physikalisch unterschiedlichen Porensysteme.

Vorab wurden die Kenngrößen zur Beschreibung von Porensystemen - Porosität, spezifische Oberfläche - erläutert und der vorliegende Kenntnisstand hinsichtlich innerer Oberfläche, Bindungszustände von Wasser in Poren und Sorptionseigenschaften poröser, mineralischer Stoffe in knapper Form wiedergegeben sowie die Transportprozesse in porösen, mineralischen Baustoffen kapillare Wasseraufnahme, Wasserdampfdiffusion, Permeation - mit den entsprechenden Transportgleichungen zusammengestellt.

Gemäß dem Versuchsprogramm sollten im einzelnen folgende Transportkoeffizienten experimentell bestimmt werden:

- Wasseraufnahmekoeffizient
- Wasserdampf-Diffusionskoeffizient
- Gaspermeabilitätskoeffizient

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur der Zementstein-, Mörtel- und Betonproben bzw. zur Kennwertbestimmung der porösen Systeme waren vorgesehen:

- Bestimmung der Gesamtporosität durch Wassersättigung im Vakuum
- Quecksilberporosimetrie
- Stickstoffsorption
- Bildanalyse

Zur leichteren Orientierung wurden die Meßverfahren ebenfalls in knapper Form vorgestellt.

Als Proben wurden Zementstein, Mörtel und Beton jeweils mit einem W/Z-Wert von 0,45, 0,55 und 0,65 unter Verwendung von Normsand bzw. quarzitischem Grobzuschlag (Größtkorn 16 mm), die mit Portlandzement PZ 35 F hergestellt wurden, verwendet. Zur Erreichung unterschiedlicher Hydratationsgrade wurde ein Teil der Proben 90 Tage lang hydratisiert (Hydratationsgrad m ca. 1). Parallel dazu wurde die Hydratation bei einem Teil der Proben nach 7 Tagen gestoppt (Hydratationsgrad < 1). Daneben wurde als Modellschubstanz Gasbeton aus einem handelsüblichen Block mit Kantenlänge 50 x 20 x 25 cm entnommen.

Nach entsprechender Erhärtung der Proben wurden diese in die für die einzelnen Untersuchungen erforderlichen Probengrößen zersägt.

Proben, die bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten untersucht werden sollten, wurden über Salzlösungen 3 bis 6 Monate gelagert, um entsprechende Ausgleichsfeuchten im Material zu erreichen.

In Vorversuchen wurde die Abhängigkeit der mittels Stickstoffsorption und Quecksilberporosimetrie bestimmbaren Oberflächengrößen von der Partikelgröße der Proben untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die Kornfraktionen um 0,5 mm bei Zementsteinproben und Kornfraktionen bis 5,0 mm bei Betonproben bei den Messungen gut handhabbar sind und Meßergebnisse durch die Probenzerkleinerung nicht verfälscht werden.

Antragsgemäß war vorgesehen, mittels Bildanalyse unter Verwendung von lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Bildern Aussagen über Verbundenheit und Porengrößen zu finden. In umfangreichen Vorversuchen wurden die für das Vorhaben günstigsten Harze und Fluoreszenzpigmente ausgewählt. Lichtmikroskopisch wurden Dünnschliffe (40 mm x 40 mm) untersucht,

wobei fünfzig Einzelmessungen bei hundertfacher Vergrößerung durchgeführt wurden. Bei jeder Messung wurde so eine Fläche von 1,2 x 1,5 mm erfaßt. Ausgewertet wurden auf diese Weise Poren mit einem Radius zwischen 5 und 500 µm.

Zur quantitativen Differenzierung verschiedener Phasen wurde im Rasterelektronenmikroskop das Rückstrahlelektronenbild herangezogen. Gearbeitet wurde mit Anschliffen, die mit niedrigviskosem Epoxidharz im Vakuum imprägniert wurden.

Die Ergebnisse, die bei der Bestimmung der Porenvolumina von trockenen Proben mittels Wasseraufnahmeverfahren, Hg-Porosimetrie und Bildanalyse gewonnen wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mit steigendem W/Z-Wert nimmt im allgemeinen sowohl die mittels Wasseraufnahme als auch Quecksilberporosimetrie bestimmte Porosität zu. Relativ hohe Porositätswerte wurden aber auch bei Mörteln mit niedrigem W/Z-Wert aufgrund größerer Lufteinschlüsse und Poren gefunden.
- Die Porosität der Verbundzone zwischen ungestörter Zementmatrix und Zuschlagoberflächen ist abhängig von den Herstellungsparametern (W/Z-Wert) und läßt sich nur in bestimmten Fällen von der Porosität der ungestörten Zementsteinmatrix separieren.
- Der Hydratationsgrad (bzw. die Hydratationsdauer) macht sich im Porenvolumen der zementgebundenen Proben nur dann deutlich bemerkbar, wenn die Herstellung mit entsprechend hohen W/Z-Werten erfolgte.
- Die mittels Wassersättigung gemessene Gesamtporosität übersteigt in allen Fällen die mittels Quecksilberporosimetrie ermittelte Porosität. Zwischen den mit diesen beiden Verfahren ermittelten Porositäten besteht in guter Näherung ein linearer Zusammenhang.
- Künstlich eingebrachte Luftporen erhöhen im allgemeinen die Gesamtporosität um 10 bis 20 %. Bei höheren W/Z-Werten können sich diese Verhältnisse auch umkehren.
- Hinweise auf einen eindeutigen Einfluß der Hydratationsdauer auf die Gesamtporosität haben sich nicht ergeben.

- Die aus lichtmikroskopischen Untersuchungen bildanalytisch bestimmten Porositätswerte, welche den Grobporenbereich mit Porenradien zwischen 5 μm und 250 μm umfassen, korrelieren nicht mit den Werten, die mit den vorgenannten Methoden ermittelt wurden.

- Bei Gasbeton war eine bildanalytische Bestimmung der Grobporen nicht möglich. Insbesondere war der Kontrast zwischen den Poren und den Porenrändern sowohl im Dünnschliff als auch im Anschliff nicht ausreichend, um auswertbare Ergebnisse zu erhalten.

Die Untersuchungen der Porenradienverteilungen, die mittels Stickstoffsorption, Quecksilberporosimetrie und Bildanalyse bestimmt wurden, haben das Folgende ergeben:

- Sowohl aus den kumulativen als auch den differenziellen Porenradienverteilungskurven, die mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelt wurden, lassen sich aussagekräftige Schlußfolgerungen hinsichtlich W/Z-Wert, Zementgehalt und Hydratationsgrad ziehen. Die Einflüsse aus Hydratationsgrad und W/Z-Wert teils gegenläufig und lassen sich nicht eindeutig separieren.

- Aussagen zur Verbundzonenporosität lassen auch aus den Porenradienverteilungen eindeutig herleiten.

- Aus den kumulativen Porenradienverteilungen, die mit Quecksilberporosimetrie ermittelt wurden, ist ableitbar, daß die Luftporen über kleine Zugänge mit Radien von rd. 1 μm gefüllt werden.

- Die aus den Stickstoffsorptionsmessungen und die aus Hg-Porositätsmessungen ermittelten Porenradienverteilungen verlaufen im allgemeinen in dem Überlappungsbereich beider Verfahren ähnlich. Die bildanalytisch für den Grobporenbereich ermittelten Porenradienverteilungen weisen kaum Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Verteilungen der vorgenannten Methoden auf.

Die spezifischen Oberflächen wurden mit Quecksilberporosimetrie, der Stickstoffsorption und bildanalytisch untersucht.

Wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchungen waren:

- Die mittels N_2 -Sorption und Quecksilberporosimetrie ermittelten Ergebnisse liegen in gleichen Größenordnungsbereichen
- Die mit Quecksilberporosimetrie ermittelten Oberflächen übersteigen die mittels Stickstoffsorption ermittelten Oberflächen meist um 40 bis 100 %, wofür der Füllmechanismus der Poren ursächlich ist.
- Allgemein ist eine Abnahme der Oberflächen von reinen Zementsteinproben über Mörtelproben zu Betonproben feststellbar.
- Mit Luftporenbildnern versetzte Mörtel weisen nach den Hg-Porositätsuntersuchen eine deutlich höhere spezifische Oberfläche auf, als entsprechende Mörtel ohne Luftporenbildner. Erklärt werden kann dies durch die Füllung von relativ großen Hohlräumen (Luftporen) über enge Kapillaren, wodurch ein entsprechend hohes Kapillarporenvolumen bzw. hohe Oberflächen vorgetäuscht werden.
- Die mit Hilfe der Bildanalyse ermittelten Oberflächen korrelieren nicht mit den Ergebnissen der zuvor genannten Methoden.

Die Untersuchungen zum Einfluß der Materialfeuchte auf die Gesamtporosität mittels Quecksilberporosimetrie haben ergeben, daß bei den untersuchten Proben (Zementstein, Mörtel und Beton) das Porenvolumen im Feuchtebereich 0 bis 76 % r. F. kann mit der Materialfeuchte variieren. Im Feuchtebereich > 76 % r. F. kommt es mit zunehmender Materialfeuchte zu einer deutlichen Reduzierung des Porenvolumens, da erst bei dieser Lagerungsfeuchte Poren > 4 nm die Kapillarkondensation und damit auch eine mit der Quecksilberporosimetrie detektierbare Reduzierung des Porenvolumens einsetzt. Bei Umgebungsfeuchten von 97 % r. F. nehmen zementgebundene Proben so viel Feuchtigkeit auf, daß die entsprechenden Porenvolumina bis zu 50 % niedriger sind, als die der trockenen Proben.

- Hervorzuheben ist, daß sich bei Lagerungsfeuchten > 76 % r. F. auch das Porenvolumen, welches von Porenradien > 100 nm gebildet wird, verringert. Diese Verringerung ist deutlich größer als dies durch physikalische Sorption von Wasserschichten erfolgen könnte. Es gibt Hinweise darauf, daß größere

Hohlräume und Poren über kleinere Kapillaren verbunden sind und das Zusetzen dieser Verbindungskanäle infolge Kapillarkondensation den größten Anteil an der Reduktion des genannten Teilporenvolumens ($r > 100 \text{ nm}$) besitzt. Zur Aufklärung dieses Mechanismus wären weitere Untersuchungen erforderlich.

- Die Materialfeuchte beeinflusst sowohl die kumulativen als auch die differenziellen Porenradienverteilungen insofern, als das bei Lagerungsfeuchten $> 76 \% \text{ r. F.}$ mit zunehmender Feuchte eine gleichmäßige Verminderung des Porenspektrums erfolgt, die Kurven aber ähnlich bleiben. Überlegungen zum Füllmechanismus bzw. zur Fülldynamik des Quecksilbers und Spekulationen über unterschiedliche Hg-Kontaktwinkel in feuchten und trockenen Proben führen nicht zur Erklärung des beobachteten Phänomens.

- Bei den mittels Quecksilberporosimetrie ausgemessenen inneren Oberflächen ist ebenfalls im Feuchtebereich zwischen 0 und $76 \% \text{ r. F.}$ keine signifikante Abhängigkeit zwischen meßbarer Oberfläche und Feuchtegehalt vorhanden. Diese tritt erst bei Lagerungsfeuchten oberhalb $76 \% \text{ r. F.}$ auf. Das gleiche Phänomen wurde mittels Stickstoffsorptionsmessungen beobachtet.

Die Untersuchung zum Einfluß der Materialfeuchte auf die Transportvorgänge haben im wesentlichen das Folgende ergeben:

- Proben, die bei $66 \% \text{ r. F.}$ gelagert werden, zeigen nur eine geringe Korrelation zwischen Lagerungsfeuchte und Wasseraufnahmekoeffizienten. Erst im Feuchtebereich zwischen 66% und $76 \% \text{ r. F.}$ beginnt eine verstärkte Reduzierung der Wasseraufnahme. Als Ursache dafür wird die Abnahme der Wasseraufnahmekoeffizienten mit zunehmender Materialfeuchte als Folge der mit zunehmender Ausgleichsfeuchte erfolgten Volumenreduzierung angesehen. Demgegenüber dürften Änderungen des Kontaktwinkels zwischen den Porenwänden und dem Wasser durch Zunahme der Sorptionsschichtdicke auf den Saugprozeß nur einen vernachlässigbar geringen Einfluß haben kann.

- Die Wasserdampfdiffusion wird stark von der Materialfeuchte beeinflusst. Von sehr niedrigen Diffusionsströmen bei geringen Luftfeuchten steigt diese überproportional mit zunehmender Materialfeuchte an. Dies gilt gleichermaßen für alle untersuchten Proben, wobei bei hoher Materialfeuchte vermutlich ein hoher Transportstrom über die Oberflächendiffusion der Wasserfilme auf den Porenwänden erfolgt.

- Die Materialfeuchte beeinflusst die Permeabilität kaum, solange die Proben in einer Umgebung mit geringeren Luftfeuchten als 64 % r. F. gelagert werden. Erst bei höheren Feuchten kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Permeabilitätskoeffizienten mit steigender Ausgleichsfeuchte.

Für die unterschiedlichen Transportmechanismen bzw. für den aus ihnen resultierenden Massenstrom sind - physikalisch bedingt - Transporträume unterschiedlicher Größe, d. h., Poren mit definierten Grensradien von Bedeutung:

- Der kapillare Wassertransport ist nur in Poren des Porenradienbereichs $100 \text{ nm} < r < 10 \text{ }\mu\text{m}$ möglich bzw. von Bedeutung.
- Für Diffusionsvorgänge sind Poren mit einem Radius $> 25 \text{ nm}$ Voraussetzung. Ein oberer Grensradius für den transportrelevanten Porenbereich existiert nicht.
- Für Permeationsvorgänge wie auch für den kapillaren Wassertransport ist ein unterer Grensradius $r = 100 \text{ nm}$ erforderlich, ein oberer Grensradius existiert für diesen Transportmechanismus nicht.

Stellt man die entsprechenden Porenvolumina und die entsprechenden Transportkoeffizienten einander gegenüber, so kann man feststellen, daß die Wasseraufnahmekoeffizienten mit dem Gesamtporenvolumen besser korrelieren, als mit der für diesen Transportvorgang relevanten Volumen. Die Wasserdampfdiffusion korreliert im Feuchteintervall 0 - 45 % r. F. vergleichsweise stark mit der Gesamtporosität. Die schwächste Korrelation besteht zwischen dem Gaspermeabilitätskoeffizienten und dem jeweiligen Gesamtporenvolumen, aber auch zwischen dem transportrelevanten Volumen und dem Transportkoeffizienten besteht nur eine sehr schwache Korrelation. Diese Korrelationen sind den unterschiedlichen Geometrien der Poren nachvollziehbar zuzuschreiben.

Setzt man die unterschiedlichen Transportvorgänge in Beziehung, so kann man feststellen, daß nur zwischen Wasseraufnahmekoeffizient und Wasserdampfdiffusionskoeffizienten eine ausgeprägte Korrelation besteht. Die entsprechenden Gründe hierfür konnten mittels Überlegungen zur geometrischen Form der Poren, der Porengrößen und deren Einfluß auf die entsprechenden Transportarten nachvollziehbar dargelegt werden.

Aus den vorgenannten Messungen und Untersuchungen konnten Aussagen über die Verbundenheit der verschiedenen Porensysteme nicht abgeleitet werden. Dies vor allem deshalb, weil bei den - im Rahmen der mikroskopischen Untersuchungen angewendeten Präparationsverfahren bei den Poren in der Größenordnung um 1 μm der Materialkontrast im Rückstreuелеktronenbild (REM) zu stark von einem topographischen Kontrast überlagert wurde, so daß eindeutige Bestimmungen des Porenraumes nicht mehr möglich waren.

Ein weiteres Problem bei der bildanalytischen Auswertung der elektronenmikroskopischen Bilder war, daß zum einen die größeren Poren nicht mehr erfaßt werden konnten und zum anderen der Meß- und Bildverarbeitungsaufwand aufgrund der sehr kleinen Einzelmeßfelder zum Erreichen einer repräsentativen Gesamtmeßfläche zu hoch war, um dieses im Rahmen der vorliegenden Arbeiten im erforderlichen Umfang durchführen zu können. - Bei der Antragstellung ist dieser Aufwand unterschätzt worden.

Erfolgversprechender als die vorgenannten Methoden scheint es zu sein, den fraktalen Charakter der Porosität und der inneren Oberflächen zur Abschätzung der Verbundenheit der Poren in zementgebunden Materialien heranzuziehen. Es wäre lohnenswert, diesen Fragen in einem separaten Forschungsvorhaben unter Verwendung des vorliegenden Datenmaterials nachzugehen.

7 Literaturverzeichnis

- /1/ Schönlin, K.F. : Permeabilität als Kennwert der Dauerhaftigkeit von Beton, Dissertation Uni. Karlsruhe, 1989.
- /2/ Rostásy, F. S. ; Bunte, D. : Dauerhaftigkeit von Beton bei kombinierter physikalisch-chemischer Beanspruchung im Hinblick auf Verwitterungsprozesse, Forschungsbericht, iBMB, TU Braunschweig, 1991.
- /3/ Rostásy, F. S. ; Bunte, D. : Dauerhaftigkeitsvorhersage für Stahlbeton -Aussenbauteile, Forschungsbericht, iBMB, TU Braunschweig, 1992.
- /4/ Romberg, H.: Einfluß der Porengrößenverteilung im Zementstein, Tonind.-Ztg. 95, S. 105-115.
- /5/ Setzer, M.J.: Einfluß des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhärteten Betons Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 280, 1977.
- /6/ Zimbelmann, R. : A contribution to the problem of cement - aggregate bond, CCR 17, S. 801-808, 1987.
- /7/ Monteiro, P.J.M., Maso, J.C., Ollivier, J.P.: The aggregat - mortar interface, CCR 15, S 953-958, 1985.
- /8/ Zang, M.H.; Gjörv, O.E.: Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste, CCR 20, S. 610-618, 1990.
- /9/ Xie Ping; Beaudoin, J.J., Brousseau, R. : Effect of aggregate size on the transition-zone properties at the portland cement paste interface, CCR 21, S. 999-1005, 1991.
- /10/ Mindess, S.: Bonding in cementitious composites: How important is it? Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 114, S. 3-10, 1988.
- /11/ Struble, L.: Microstructure and fracture at the cement paste-aggregate interface, Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 114, S. 11-19, 1988.
- /12/ Zagar, L.: Oberfläche und Porosität, TIZ-Fachberichte, Heft 7, S. 418-428, 1979
- /13/ Mayer-Gürr, A.: Petroleum Engineering, Enke Verlag, Stuttgart, 1976
- /14/ Nyame, B. K. : Permeability and Pore Structure of Hardened Cement Paste and Mortar, Dissertation, Uni. London, 1979.

- /15/ Wittmann, F. H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons,
Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 290, 1977.
- /16/ Badmann, R. ; Stockhausen, N. ; Setzer, M.J. : The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films,
J. Colloid Interface Sci.,82, S. 534-542, 1982.
- /17/ Stockhausen, N.; Dorner, B. ; Zech, B. : Untersuchung von Gefriervorgängen in Zementstein mit Hilfe der DTA
CCR 9, S 783-794, 1979.
- /18/ Gertis, K. ; Kießl, K. ; Werner, H. ; Wolfseher, U. : Hygrischen Transportphänomene in Baustoffen,
Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 258, 1976.
- /19/ Klofer, H.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen,
Bauverlag 1974.
- /20/ Wedler, G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- /21/ Carman, P.C.: Flow of Gas through porous Media, London, 1956
- /22/ Scheidegger: The physics of Flow through porous media,
University of Toronto press, 1974.
- /23/ Hinrichsmeyer, K. ; Abdul-Maula, S. ; Diederichs, U. ; Rostásy, F. S. : Quecksilberdruckporosimetrie - Ringversuche an erhärtetem Zementstein,
Forschungsbericht, iBMB, TU Braunschweig, 1988.
- /24/ DIN 50008, Teil 1: Konstantklima über wäßrigen Lösungen, 1981.
- /25/ DIN 51056: Bestimmung der Wasseraufnahme und der offenen Porosität, 1985.
- /26/ Shi, D. ; Winslow, D. N. : Contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste,
CCR, 15, S. 645-654, 1985.
- /27/ Metz, F.: Zur Charakterisierung von Porenraum und ausgewählten Gebrauchseigenschaften verschiedener Natursteine,
Dissertation, Uni. Marburg, 1992.
- /28/ Efes, Y: Erarbeitung der Grundlagen für die bildanalytische Beschreibung von porigen Strukturen,
DFG-Forschungsbericht F-136 Aachen, 1980
- /29/ Kleine-Brüning, H. ; Scheer, O. : Herstellung von Dünnschliffen für die automatische Bildanalyse von Betonproben,
Betonwerk + Fertigteil-Technik 46 H.4, S. 240-245, 1980.

- /30/ Romer, B. ; Dobrolubow, G. : Angewandte Mikroskopie bei der Baustoffprüfung, Leitz Mitt. Wiss. & Technik 6, S. 135-144, 1974.
- /31/ Djamous, F. ; Marschall, S. ; Neisecke, J. : Präparation und Herstellung von Dünnpolierten Anschliffen aus Beton- und Gesteinsproben, Mit. für amtl. Materialprüf. in Niedersachsen 20/21, S. 10-14, 1980/81.
- /32/ Underwood E. E.: Quantitative stereology; Addison-Wesley, Reading, Mass.;1970.
- /33/ DIN 52617: Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten von Baustoffen, 1987.
- /34/ Gräf, H. ; Grube, H. : Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und Beton gegenüber Gasen und Wasser, Beton H. 5, S. 184-187 und H.6, S. 222-226, 1986.
- /35/ Winslow, D.; Liu, D. : The Pore structure of paste in concrete, CCR, 20, S. 227-235, 1990.
- /36/ Hinrichsmeyer, K. : Strukturorientierte Analyse und Modellbeschreibung der thermischen Schädigung von Beton, Dissertation, TU Braunschweig, 1987.
- /37/ Bentz, D. P.; Jennings, H. M. : Quantitative characterisation of the microstructure of hardened tricalciumsilicate paste using computer image analysis. Proceedings of the First International RILEM Congress, Volume I: Pore Structure and Materials Properties. Chapman & Hall Ltd., 1987.
- /38/ Mason, G. : The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption-desorption isotherms, J. colloid Interface Sci. 88, H. 1, S. 36-46. , 1982.
- /39/ Seaton, N. A. : Determination of the connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements, Chem. Engng. Sci. 46, H. 8, S. 1895-1909, 1991.
- /40/ Mandelbrot, B. B. : Die fraktale Geometrie der Natur, Birkhäuser Verlag Basel, 1987.
- /41/ Fricke, J. : Fraktale Systeme, Physik in unserer Zeit 17, H. 5, S. 151-156, 1986.
- /42/ Kriechbaum, M. ; Tritthart, J. ; Degovics, G. ; Laggner, P. : Direkte Bestimmung der fraktalen inneren Struktur von erhärtetem Zement durch Röntgenkleinwinkelstreuung, Zement und Beton 34, H. 4, S. 159-163, 1989.
- /43/ Winslow, D. ; Bukowski, J. M. ; Young, J. F. : The fractal arrangement of hydrated cement paste, CCR 25, H. 1, S. 147-156, 1995.

- /44/ Beddoe, R.E. ; Lang, K. : Effect of Moisture on Fractal Dimension and Specific Surface of Hardened Cement Paste, CCR 24, S. 605-612, 1994.
- /45/ Niklasson, G. A. : Adsorption on fractal structures: applications to cement materials, CCR 23, H. 5, S. 1153-1158, 1993.
- /46/ Friesen, W. I. ; Laidlaw, W. G. : Porosimetry of fractal surfaces, J. Colloid Interface Sci. 160, S. 226-235, 1993.
- /47/ Jacobs, F. : Permeabilität und Porengefüge zementgebundener Werkstoffe, Dissertation ETH Zürich, 1994.
- /48/ Romberg, H. : Zur Porosität und Porengrößenverteilung in alten Betonen, TIZ 104, H.12, S. 811-817, 1980.
- /49/ Bier, T.A. : Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton, Dissertation, Uni. Karlsruhe, 1988.
- /50/ Völkl, J.J. ; Beddoe, R.E. ; Setzer, M.J. : The Specific Surface of Hardened Cement Paste by Small-Angle X-Ray Scattering - Effect of Moisture Content and Chlorides, CCR 17, S. 81-88, 1987.
- /51/ Kropp, J. : Karbonatisierung und Transportvorgänge in Zementstein, Dissertation, TU Karlsruhe, 1983
- /52/ Parrott, L. J. : Moisture conditioning and transport properties of concrete test specimens, Materials and Structures 27, S. 460-468, 1994.
- /53/ Schwiete, H. E. ; Ludwig, U. : Über die Bestimmung der offenen Porosität im Zementstein, Tonindustriezeitung 90, H. 12, S. 562-574, 1966.
- /54/ Kropp, J; Hilsdorf, H. K. (Ed.) : Performance criteria for concrete durability, Chapman & Hall Ltd, London, 1995.

8 Anhang

Anlagenverzeichnis

Tabellen :

Anlage 1 - Anlage 14 :

Diagramme :

- Anlage 15 - Anlage 28 : Ergebnisse der Stickstoffsorptionmessungen für die Proben-serien Z; Z₁; M; M₁; LP.
- Anlage 29 - Anlage 34 : Bildanalytisch bestimmte Porengrößenverteilungen für die Proben-serien M; M₁; LP; LP₁; B und B₁.
- Anlage 35 - Anlage 39 : Gesamtporenvolumen in Abhängigkeit von der Proben-feuchte für die Proben-serien Z; Z₁; M; M₁; LP; LP₁; B; B₁ und Gasbeton.
- Anlage 40 - Anlage 44 : Teilporenvolumen in Abhängigkeit von der Probenfeuchte für die Proben-serien Z; Z₁; M; M₁; LP; LP₁; B; B₁ und Gasbeton.
- Anlage 45 - Anlage 49 : Gesamtoberfläche in Abhängigkeit von der Probenfeucht für die Proben-serien Z; Z₁; M; M₁; LP; LP₁; B; B₁ und Gasbeton.
- Anlage 50 - Anlage 54 : Feuchtegehalt in Gew.-% in Abhängigkeit von der Lagerfeuchte für die Proben-serien Z; Z₁; M; M₁; LP; LP₁; B; B₁ und Gasbeton.
- Anlage 55 - Anlage 59 : Wasseraufnahmekoeffizient in Abhängigkeit von der Proben feuchte für die Proben-serien Z; Z₁; M; M₁; LP; LP₁; B; B₁ und Gasbeton.
- Anlage 60 - Anlage 64 : Wasserdampfdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Probenfeuchte für die Proben-serien Z; Z₁; M; M₁; LP; LP₁; B; B₁ und Gasbeton.
- Anlage 65 - Anlage 69 : Gaspermeabilitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Probenfeuchte für die Proben-serien Z; Z₁; M; M₁; LP; LP₁; B; B₁ und Gasbeton.
- Anlage 70 - Anlage 73 : Beziehung zwischen dem Gesamtporenvolumen und dem Teilporenvolumen ($r > 25$ nm) sowie zwischen dem Teilporenvolumen ($r > 100$ nm) und dem Teilporenvolumen ($r > 25$ nm)

- Anlage 74 - Anlage 77 : Gegenüberstellung des Gesamtporenvolumens und des Teilporenvolumens ($r > 100 \text{ nm}$) mit den jeweiligen Wasseraufnahmekoeffizienten getrennt für die Zementstein-, Mörtel-, Mörtel mit LP-Bildner und Betonproben.
- Anlage 78 - Anlage 81 : Gegenüberstellung des Gesamtporenvolumens und des Teilporenvolumens ($r > 25 \text{ nm}$) mit den jeweiligen Wasserdampfdiffusionskoeffizienten getrennt für die Zementstein-, Mörtel-, Mörtel mit LP-Bildner und Betonproben.
- Anlage 82 - Anlage 85 : Gegenüberstellung des Gesamtporenvolumens und des Teilporenvolumens ($r > 100 \text{ nm}$) mit den jeweiligen Gaspermeabilitätskoeffizienten getrennt für die Zementstein-, Mörtel-, Mörtel mit LP-Bildner und Betonproben.
- Anlage 86 - Anlage 87 : Beziehung zwischen Gaspermeabilitätskoeffizienten und Wasseraufnahmekoeffizienten getrennt für die Zementstein-, Mörtel-, Mörtel mit LP-Bildner und Betonproben.
- Anlage 88 - Anlage 89 : Beziehung zwischen Wasserdampfdiffusionskoeffizienten und Wasseraufnahmekoeffizienten getrennt für die Zementstein-, Mörtel-, Mörtel mit LP-Bildner und Betonproben.
- Anlage 90 - Anlage 91 : Beziehung zwischen Wasserdampfdiffusionskoeffizienten und Gaspermeabilitätskoeffizienten getrennt für die Zementstein-, Mörtel-, Mörtel mit LP-Bildner und Betonproben.

Tabelle 1: Porositätskennwerte

Probe	Wasseraufnahme [%]	Hg-Porosimetrie [%]	Hg-Porosimetrie [mm ³ /g]	Bildanalyse [Flächen-%]
Z-1	42,5	32,6	212,56	1,37
Z-2	49,1	36,0	247,81	1,07
Z-3	52,1	38,4	323,28	0,99
Z,-1	41,8	24,7	150,75	2,03
Z,-2	46,3	28,0	183,18	1,57
Z,-3	49,2	34,5	245,33	1,12
M-1	17,8	14,1	64,78	4,81
M-2	18,1	14,0	64,9	3,58
M-3	20,8	15,7	73,9	3,84
M,-1	15,7	12,3	59,11	6,27
M,-2	17,6	12,9	60,39	2,74
M,-3	20,2	14,4	67,76	3,59
LP-1	20,9	15,9	73,36	9,32
LP-2	21,2	15,6	80,03	7,05
LP-3	23,0	16,0	83,77	5,12
LP,-1	19,0	16,3	70,09	8,41
LP,-2	20,9	14,8	69,87	8,77
LP,-3	22,1	12,1	64,11	7,13
B-1	12,9	9,2	39,33	2,14
B-2	13,8	10,6	46,07	1,63
B-3	15,6	13,2	58,94	2,86
B,-1	12,0	7,5	31,65	3,02
B,-2	12,3	8,8	41,93	2,68
B,-3	13,8	9,8	45,09	1,93
G	81,0	64,8	627,98	-

Tabelle 2: Oberflächenkennwerte

Probe	Hg-Porosimetrie [m ² /g]	N ₂ -Sorption [m ² /g]	Bildanalyse [mm ² /mm ³]
Z-1	15,75	12,66	0,043
Z-2	16,51	11,96	0,028
Z-3	16,10	12,75	0,028
Z,-1	14,95	12,20	0,058
Z,-2	16,51	14,57	0,017
Z,-3	21,47	13,92	0,026
M-1	4,34	3,22	0,065
M-2	4,71	4,22	0,054
M-3	4,82	3,52	0,062
M,-1	3,80	3,87	0,066
M,-2	4,96	3,87	0,044
M,-3	5,78	5,83	0,057
LP-1	4,11	3,74	0,042
LP-2	4,13	4,44	0,108
LP-3	5,44	4,96	0,095
LP,-1	4,18	-	0,061
LP,-2	5,81	-	0,094
LP,-3	6,41	-	0,130
B-1	3,16	-	0,023
B-2	3,10	-	0,042
B-3	3,32	-	0,048
B,-1	2,67	-	0,025
B,-2	3,45	-	0,041
B,-3	3,05	-	0,034
G	44,38	-	-

Tabelle3: Transportkoeffizienten

Proben	Wasseraufnahme [kg/m ² h ^{0.5}]	Wasserdampfdiffusion $D \times 10^{-3}$ [m ² /h]	Gaspermeabilität $k \times 10^{-16}$ [m ²]
Z-1	6,0	2,79	2,7
Z-2	12,3	2,99	9,5
Z-3	15,3	4,01	24,2
Z _i -1	4,3	0,85	3,2
Z _i -2	4,9	1,22	4,9
Z _i -3	5,6	1,41	7,2
M _i -1	1,35	0,59	1,0
M-2	1,91	0,67	4,8
M-3	2,22	0,91	4,2
M _i -1	0,81	0,66	1,0
M _i -2	1,21	0,60	2,9
M _i -3	1,55	0,93	3,9
LP-1	0,57	1,19	0,6
LP-2	1,08	1,25	0,7
LP-3	1,57	1,37	96,8
LP _i -1	0,34	0,82	0,7
LP _i -2	0,74	0,76	0,5
LP _i -3	0,89	0,72	23,9
B-1	0,70	0,73	0,6
B-2	1,09	0,86	1,4
B-3	1,44	1,57	2,5
B _i -1	0,52	0,16	2,2
B _i -2	0,65	0,18	1,4
B _i -3	1,04	0,47	16,0
G	2,39	8,02	4799

Tabelle 4: Gesamtporenvolumen [mm³/g]

	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	212,57	177,01	134,88	152,76	53,08
Z-2	247,81	192,20	194,98	171,66	99,76
Z-3	323,28	221,22	258,77	280,0	203,42
Z,-1	150,75	112,08	119,8	127,10	33,2
Z,-2	183,18	170,42	163,20	165,24	48,98
Z,-3	245,33	254,17	178,59	234,38	58,62
M-1	64,78	55,17	54,67	53,42	17,44
M-2	64,92	55,12	51,03	57,23	12,07
M-3	73,90	61,13	62,57	65,39	18,13
M,-1	59,11	54,61	49,27	52,31	28,46
M,-2	60,39	57,52	49,56	46,84	18,96
M,-3	67,76	67,67	59,75	50,08	22,15
LP-1	73,36	70,29	62,62	63,3	43,43
LP-2	80,03	75,38	62,74	72,85	44,21
LP-3	83,77	73,66	55,61	70,66	32,55
LP,-1	70,09	58,24	57,47	55,99	33,01
LP,-2	69,87	68,86	56,83	63,44	33,75
LP,-3	64,11	57,82	68,37	57,47	19,08
B-1	39,33	36,15	32,6	41,95	24,48
B-2	46,07	49,13	40,61	40,41	28,63
B-3	58,94	43,24	54,38	44,64	32,17
B,-1	31,65	33,01	34,13	33,95	19,66
B,-2	41,93	45,55	40,52	36,61	14,94
B,-3	45,09	46,41	42,84	46,36	36,99
G	674,0	719,2	610,21	627,98	613,63

Tabelle 5: Teilporenvolumen $r > 25 \text{ nm}$ [mm^3/g]

	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	153,62	136,63	93,87	124,80	37,49
Z-2	188,00	151,07	149,43	134,29	61,16
Z-3	265,01	180,85	216,25	239,04	184,01
Z,-1	92,07	69,04	70,39	78,36	26,64
Z,-2	129,92	120,38	99,42	108,15	40,55
Z,-3	166,30	193,29	111,41	172,29	50,56
M-1	48,54	45,96	45,23	43,86	13,69
M-2	47,18	44,08	39,76	47,41	9,11
M-3	56,18	49,25	50,18	55,43	16,16
M,-1	44,22	44,53	39,13	41,89	21,91
M,-2	40,17	43,46	33,38	35,64	16,26
M,-3	44,9	51,71	40,06	45,61	15,43
LP-1	58,08	56,81	51,61	54,82	25,11
LP-2	65,57	60,65	49,65	63,35	34,39
LP-3	63,15	56,07	40,01	60,09	17,65
LP,-1	53,22	47,65	44,80	44,60	15,34
LP,-2	47,19	51,44	38,04	48,51	15,16
LP,-3	38,89	39,66	42,63	39,71	9,08
B-1	27,66	26,75	24,19	30,57	20,00
B-2	34,80	37,15	30,32	31,50	23,65
B-3	48,86	33,70	42,95	36,11	25,44
B,-1	22,91	23,98	23,84	23,26	14,55
B,-2	26,58	32,50	26,9	24,89	13,81
B,-3	32,20	33,00	32,52	34,34	26,89
G	527,78	595,3	508,56	530,19	551,0

Tabelle 6: Teilporenvolumen $r > 100 \text{ nm}$ [mm^3/g]

	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	83,84	49,07	44,17	58,37	13,34
Z-2	107,59	64,99	97,87	64,35	13,03
Z-3	191,14	124,73	168,01	165,5	131,13
Z,-1	40,39	18,91	39,00	42,48	13,83
Z,-2	16,55	15,89	15,39	22,54	14,91
Z,-3	42,91	58,26	31,15	66,38	9,49
M-1	25,74	27,14	28,99	24,07	6,98
M-2	21,45	18,74	18,62	23,18	3,13
M-3	28,46	21,82	27,88	27,75	10,25
M,-1	28,81	23,28	25,69	26,90	14,74
M,-2	17,81	14,39	12,27	11,82	7,02
M,-3	11,82	8,39	11,04	13,44	3,78
LP-1	33,10	37,24	36,10	36,35	5,7
LP-2	34,74	37,52	32,9	36,1	11,87
LP-3	27,71	26,01	21,67	29,26	6,67
LP,-1	41,59	34,22	33,97	31,97	6,16
LP,-2	23,77	25,84	18,93	15,82	7,16
LP,-3	10,31	11,58	15,75	6,75	5,03
B-1	10,69	11,16	12,93	12,47	8,93
B-2	16,04	16,09	13,45	16,62	13,56
B-3	27,65	18,48	25,57	21,34	16,81
B,-1	14,95	13,92	14,6	13,49	10,82
B,-2	13,87	17,6	14,87	10,44	9,29
B,-3	22,22	16,82	17,78	18,88	14,23
G	193,4	264,33	228,93	228,05	240,17

Tabelle 7: Gesamtoberfläche [m²/g]

	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	15,75	11,03	11,23		4,12
Z-2	16,51	11,9	13,04	10,27	4,18
Z-3	16,1	11,20	12,04	11,83	6,73
Z,-1	14,95	11,68	13,62	11,76	2,54
Z,-2	19,89	16,70	17,18	14,81	3,56
Z,-3	21,47	16,44	18,36	17,28	3,83
M-1	4,34	2,9	2,69	2,60	1,18
M-2	4,74	3,43	3,17	2,82	0,97
M-3	4,84	3,72	3,6	2,78	0,88
M,-1	3,9	3,0	3,03	3,01	1,50
M,-2	5,06	3,86	4,41	3,10	1,06
M,-3	5,9	4,69	5,44	1,9	1,84
LP-1	4,11	4,29	3,43	2,51	4,14
LP-2	4,13	4,75	3,77	3,03	2,68
LP-3	5,44	5,5	4,21	3,34	2,71
LP,-1	4,18	3,26	3,74	3,1	3,67
LP,-2	5,81	5,74	4,99	4,33	3,27
LP,-3	6,41	5,62	6,56	4,86	2,63
B-1	3,16	2,54	2,44	3,07	1,34
B-2	3,02	3,29	2,88	2,5	1,56
B-3	3,26	2,48	3,15	2,42	1,56
B,-1	2,81	2,3	2,7	2,48	1,13
B,-2	3,78	3,18	3,53	2,89	0,48
B,-3	3,05	3,29	3,03	2,70	2,38
G	44,38	38,67	32,44	31,36	24,94

Tabelle 8: Teiloberfläche $r > 25 \text{ nm}$ [m^2/g]

	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	4,05	4,16	2,52	3,47	1,30
Z-2	4,61	4,20	3,0	3,78	0,68
Z-3	4,32	3,36	3,19	4,24	3,28
Z _i -1	3,02	2,67	1,79	2,19	0,70
Z _i -2	7,44	5,43	3,68	4,04	1,04
Z _i -3	5,98	6,58	3,72	5,34	1,39
M-1	1,23	1,01	0,96	1,08	0,34
M-2	1,37	1,24	1,04	1,23	0,29
M-3	1,49	1,35	1,16	1,42	0,31
M _i -1	0,94	1,06	0,75	0,89	0,44
M _i -2	1,17	1,31	0,98	1,15	0,47
M _i -3	1,55	1,74	1,25	1,49	0,69
LP-1	1,38	1,06	0,89	2,14	0,93
LP-2	1,66	1,33	0,99	1,46	1,0
LP-3	1,82	1,51	1,01	1,58	0,60
LP _i -1	0,81	0,89	0,67	0,82	0,51
LP _i -2	1,29	1,26	0,93	1,59	0,45
LP _i -3	1,38	1,29	1,29	1,62	0,21
B-1	0,9	0,80	0,56	0,91	0,40
B-2	0,97	1,07	0,83	0,78	0,50
B-3	1,07	0,84	0,94	0,80	0,53
B _i -1	0,42	0,58	0,51	0,56	0,22
B _i -2	0,73	0,80	0,63	0,80	0,26
B _i -3	0,6	0,88	0,79	0,83	0,67
G	16,08	16,01	13,24	14,30	14,06

Tabelle 9: Teiloberfläche $r > 100 \text{ nm}$ [m^2/g]

	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	0,78	0,58	0,48	0,56	0,12
Z-2	1,05	0,74	0,80	0,71	0,07
Z-3	1,17	0,97	1,10	1,10	1,02
Z _i -1	0,35	0,17	0,29	0,31	0,14
Z _i -2	0,15	0,17	0,21	0,19	0,15
Z _i -3	0,47	0,82	0,44	0,75	0,10
M-1	0,20	0,17	0,18	0,19	0,07
M-2	0,24	0,20	0,20	0,21	0,04
M-3	0,29	0,25	0,26	0,28	0,12
M _i -1	0,20	0,16	0,16	0,21	0,12
M _i -2	0,14	0,13	0,11	0,11	0,05
M _i -3	0,13	0,09	0,14	0,15	0,02
LP-1	0,27	0,23	0,28	0,25	0,05
LP-2	0,34	0,38	0,33	0,37	0,13
LP-3	0,33	0,33	0,27	0,33	0,06
LP _i -1	0,22	0,26	0,23	0,24	0,05
LP _i -2	0,23	0,22	0,17	0,16	0,04
LP _i -3	0,10	0,10	0,17	0,08	0,05
B-1	0,09	0,09	0,09	0,11	0,07
B-2	0,14	0,14	0,13	0,12	0,10
B-3	0,20	0,15	0,18	0,16	0,12
B _i -1	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07
B _i -2	0,09	0,08	0,09	0,07	0,06
B _i -3	0,10	0,10	0,11	0,12	0,10
G	1,74	1,92	2,06	1,98	1,91

Tabelle 10: Sorptionsisothermen (Feuchtegehalt, Gew-%)

	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	4,85	5,10	5,21	10,44	21,50
Z-2	4,77	5,00	5,24	10,28	21,10
Z-3	3,93	4,82	5,05	9,60	17,87
Z,-1	4,85	4,58	5,52	10,15	24,59
Z,-2	5,39	5,45	6,30	11,33	31,23
Z,-3	5,62	5,77	5,03	11,56	33,15
M-1	1,18	1,40	1,40	2,68	6,22
M-2	1,27	1,75	1,83	2,60	6,55
M-3	1,32	1,52	1,53	2,43	5,70
M,-1	1,33	2,06	1,82	3,02	6,54
M,-2	1,27	1,80	1,83	2,78	6,55
M,-3	1,40	1,98	2,11	2,69	7,22
LP-1	1,12	1,16	1,35	2,56	6,63
LP-2	1,23	1,24	1,45	2,81	7,90
LP-3	1,86	1,90	2,15	3,38	10,06
LP,-1	1,15	1,29	1,74	2,94	6,85
LP,-2	0,94	1,53	1,79	2,99	7,32
LP,-3	1,31	1,75	2,81	4,29	9,60
B-1	0,66	1,00	1,20	1,81	4,25
B-2	0,64	1,06	1,14	1,64	3,99
B-3	0,57	0,88	0,91	1,46	4,29
B,-1	1,24	1,33	2,04	2,43	4,19
B,-2	0,86	1,11	2,04	2,22	3,70
B,-3	0,59	0,98	1,50	1,67	3,80
G	2,39	3,60	3,78	6,00	42,69

Tabelle 11: Wasseraufnahmekoeffizient w [$\text{kg/m}^2 \text{ h}^{-0.5}$]

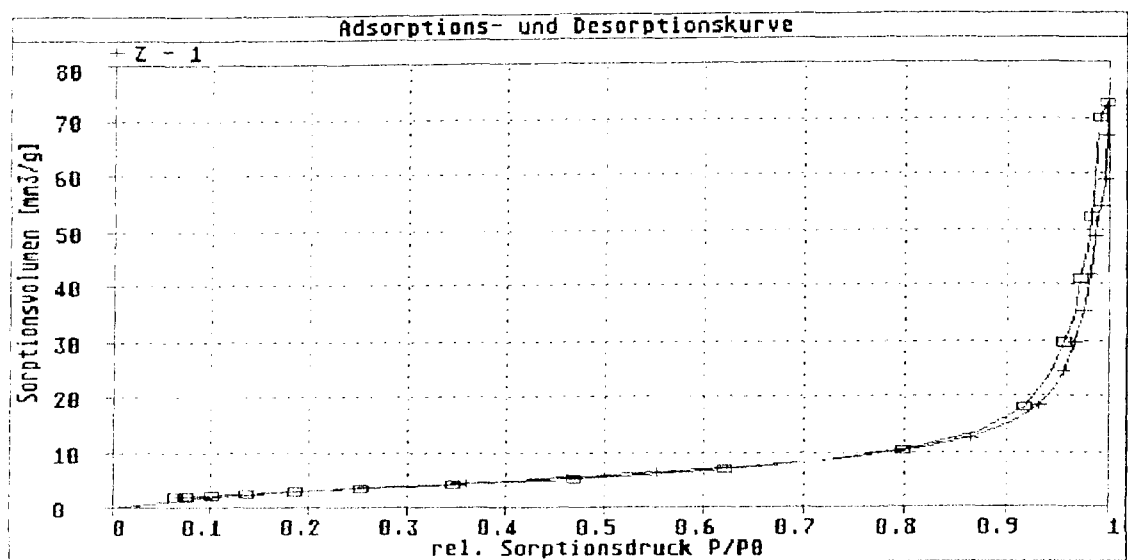
	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	6,0	10,4	7,5	7,8	0
Z-2	12,3	10,5	12,5	10,5	3,8
Z-3	15,3	14,5	15,2	12,4	4,2
Z _i -1	4,3	7,4	5,0	4,9	0
Z _i -2	4,9	6,1	8,0	4,3	0,6
Z _i -3	5,6	9,3	10,0	8,1	2,8
M-1	1,35	0,81	0,76	0,65	0,04
M-2	1,91	1,33	1,14	0,93	0,09
M-3	2,22	1,27	1,34	1,30	0,09
M _i -1	0,81	1,07	0,69	0,40	0
M _i -2	1,21	1,39	1,38	0,76	0,05
M _i -3	1,55	1,90	1,25	0,98	0,08
LP-1	0,57	0,55	0,53	0,48	0
LP-2	1,08	0,95	0,90	0,90	0,07
LP-3	1,57	1,34	1,09	1,18	0,09
LP _i -1	0,34	0,43	0,44	0,33	0
LP _i -2	0,74	0,76	0,62	0,52	0
LP _i -3	0,89	1,10	0,64	0,63	0
B-1	0,72	0,84	0,48	0,44	0,24
B-2	1,09	1,17	0,70	0,76	0,59
B-3	1,44	1,34	1,18	1,09	0,87
B _i -1	0,52	0,64	0,48	0,22	0,01
B _i -2	0,65	0,90	0,67	0,48	0,02
B _i -3	1,04	1,06	0,90	0,74	0,26
G	2,39	3,60	3,78	6,00	42,69

Tabelle12: Sauerstoffpermeabilitätskoeffizient k [m²]

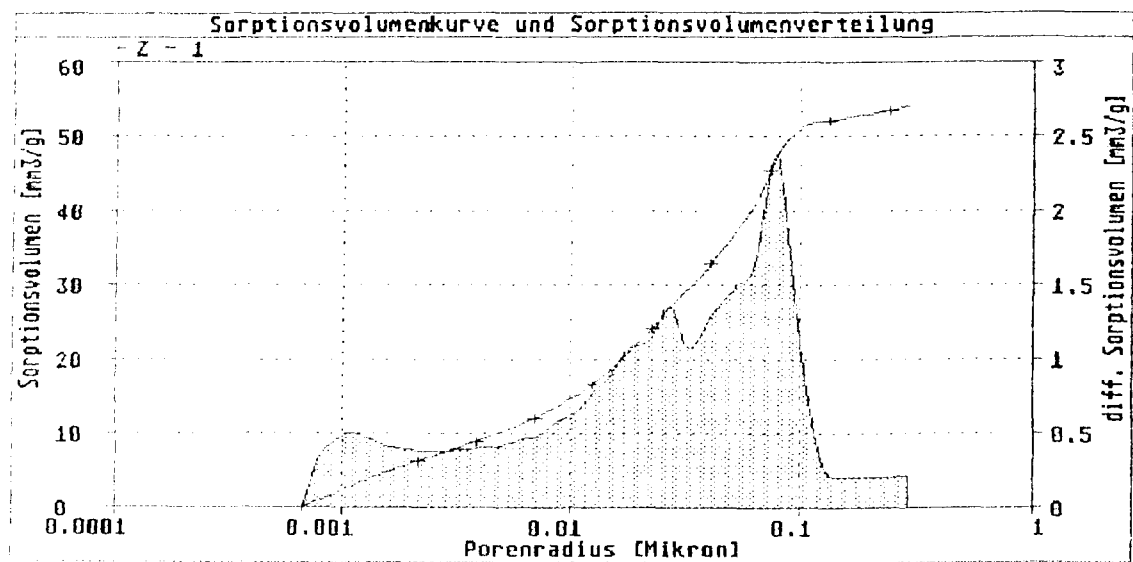
	0 % r.F.	34 % r.F.	66 % r.F.	76 % r.F.	97 % r.F.
Z-1	2,71	5,86	24,05	4,56	2,61
Z-2	9,50	7,09	8,86	17,68	4,91
Z-3	24,16	27,17	40,78	57,95	9,91
Z,-1	3,19	2,87	7,82	6,92	1,01
Z,-2	4,86	3,68	4,07	5,10	2,37
Z,-3	7,24	7,31	5,96	6,78	3,65
M-1	1,52	1,1	0,72	0,70	0,12
M-2	4,81	3,71	1,08	1,99	0,94
M-3	4,21	1,36	4,80	3,27	1,72
M,-1	2,19	1,10	1,96	1,03	0,36
M,-2	2,85	3,45	2,09	2,88	0,74
M,-3	3,87	4,02	4,10	3,04	1,02
LP-1	0,63	0,74	0,83	0,72	0,09
LP-2	0,66	0,84	0,80	0,55	0,09
LP-3	96,79	56,30	52,47	58,20	15,00
LP,-1	0,66	0,60	0,61	0,51	0,02
LP,-2	0,53	0,57	0,86	0,35	0,01
LP,-3	23,94	25,06	35,58	18,86	15,27
B-1	0,62	0,55	0,33	0,35	0,11
B-2	1,40	0,99	1,32	2,45	0,86
B-3	2,48	2,43	2,24	2,49	0,94
B,-1	2,19	1,10	1,96	1,03	0,36
B,-2	1,40	1,69	1,22	0,81	0,65
B,-3	16,00	12,87	7,96	3,30	1,40
G	4799	4038	3315	3742	9641

Tabelle 13: Wasserdampfdiffusionskoeffizient $D \times 10^{-3} [\text{m}^2/\text{h}]$

	0 - 52 % r.F.	52 - 75 % r.F.	75 - 85 % r.F.	85 - 100 % r.F.
Z-1	2,79	2,70	2,73	3,98
Z-2	2,99	3,41	5,28	6,17
Z-3	4,01	4,63	6,17	7,71
Z,-1	0,85	1,47	1,96	6,36
Z,-2	1,22	1,78	1,76	5,69
Z,-3	1,41	1,95	2,65	12,88
M-1	0,59	0,65	1,26	1,64
M-2	0,67	0,82	1,42	2,15
M-3	0,91	1,01	1,49	2,38
M,-1	0,66	0,81	1,34	1,65
M,-2	0,60	0,90	1,33	1,49
M,-3	0,93	1,23	2,68	2,86
LP-1	1,19	1,31	1,50	3,52
LP-2	1,25	1,29	1,61	3,80
LP-3	1,37	1,35	1,71	5,52
LP,-1	0,82	0,85	1,35	2,79
LP,-2	0,76	0,58	1,50	3,67
LP,-3	0,72	0,73	1,42	4,91
B-1	0,73	0,71	1,28	3,41
B-2	0,86	0,86	1,82	3,94
B-3	1,57	1,58	2,45	4,91
B,-1	0,16	1,85	2,52	4,65
B,-2	0,18	1,44	2,84	6,15
B,-3	0,47	1,70	3,02	6,03
G	8,02	9,10	11,60	14,70

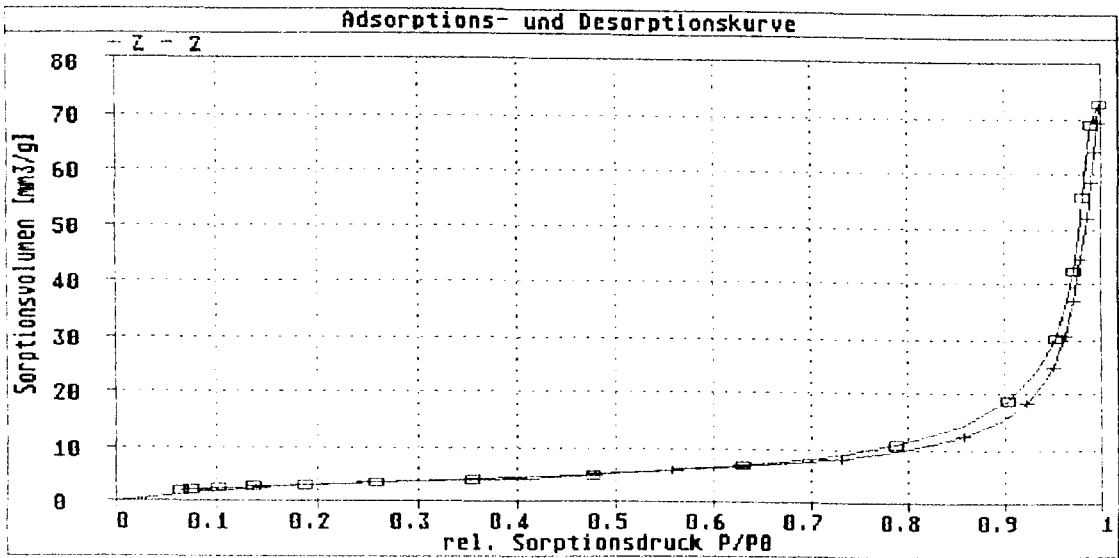


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe Z 1

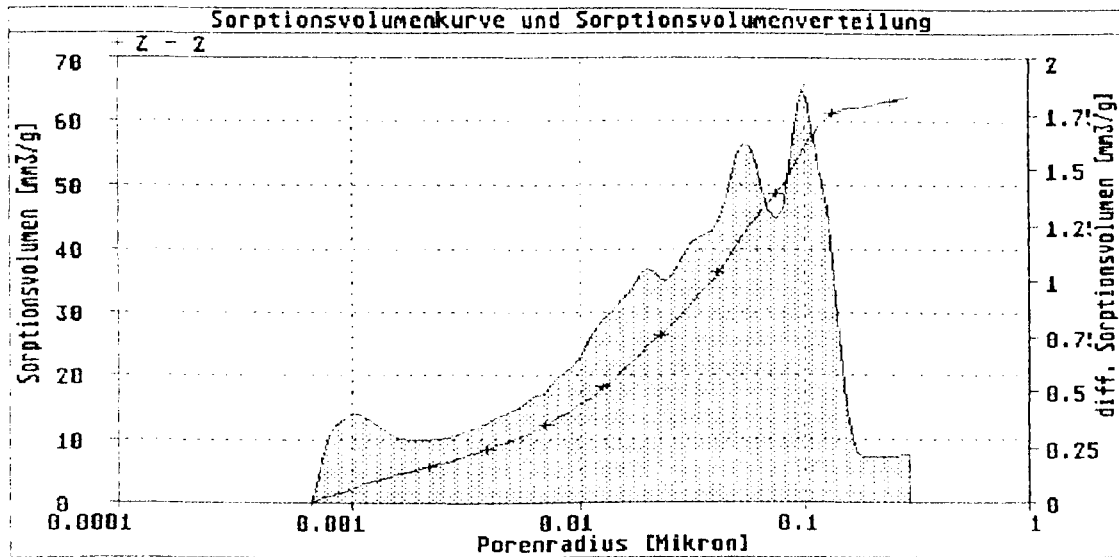


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe Z 1 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm³/g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m²/g]	Monoschichtkapazität [mm³/g]	C-Konst. [-]		1	2
12.66	2.91	23.8	72.4	0.076	0.027

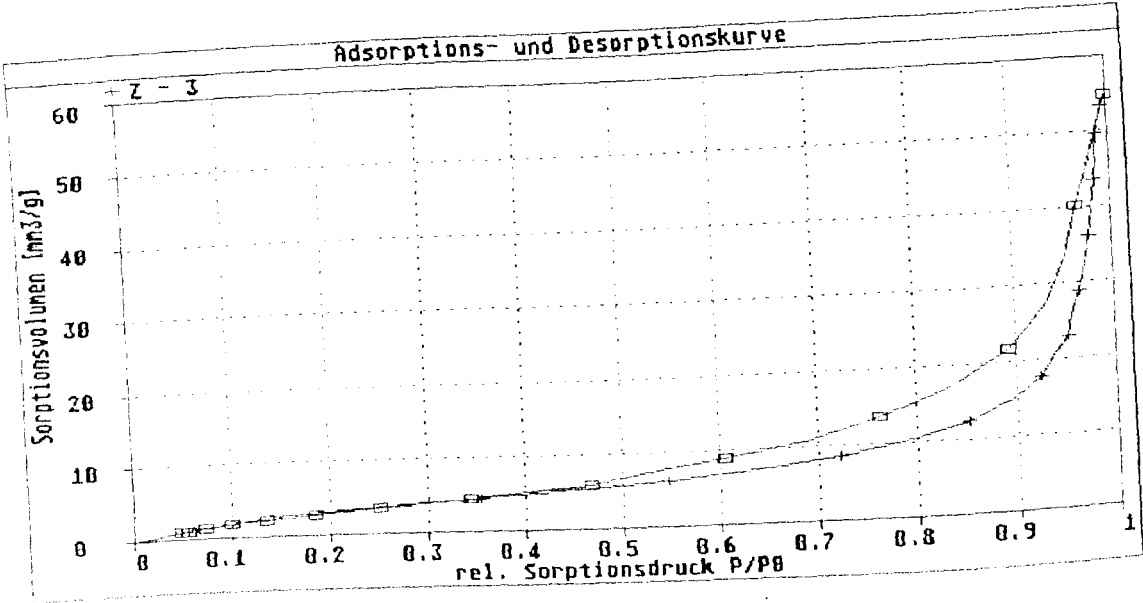


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe Z 2

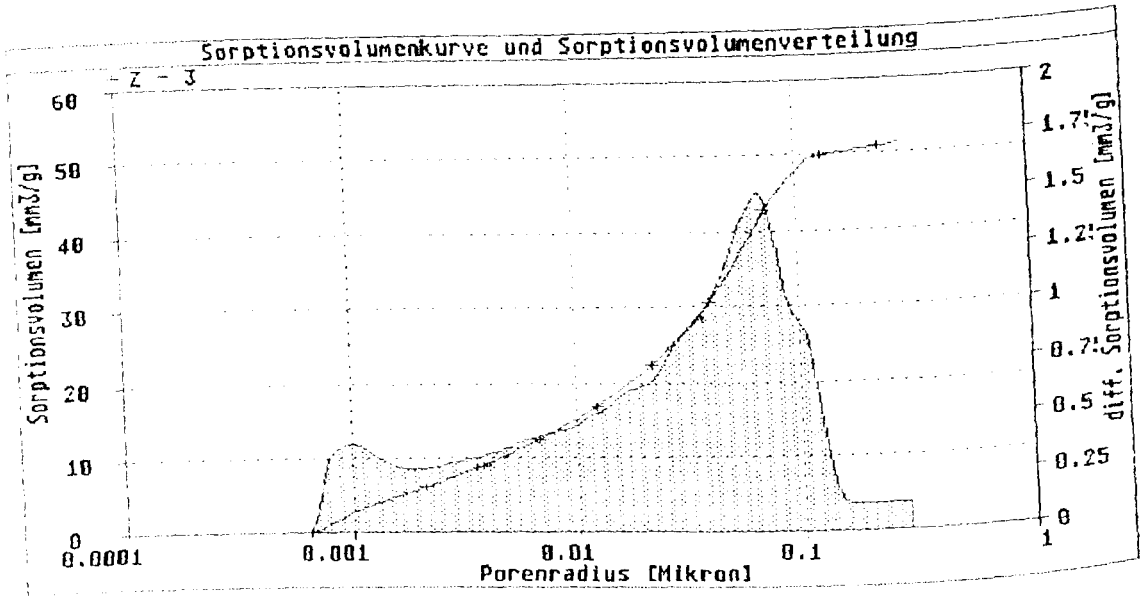


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe Z 2 im Bereich bis 0,3 μm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm ³ /g]	Maxima [μm]	
spez. Oberfläche [m ² /g]	Monoschichtkapazität [mm ³ /g]	C-Konst. [-]		1	2
11.96	2.75	38.9	72.4	0.099	0.055

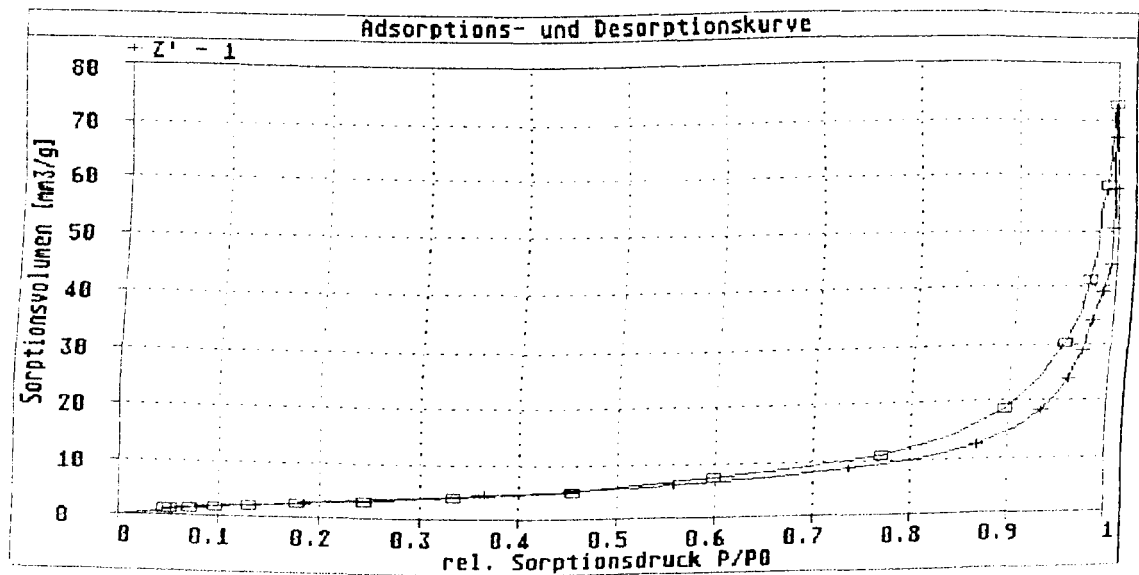


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe Z 3

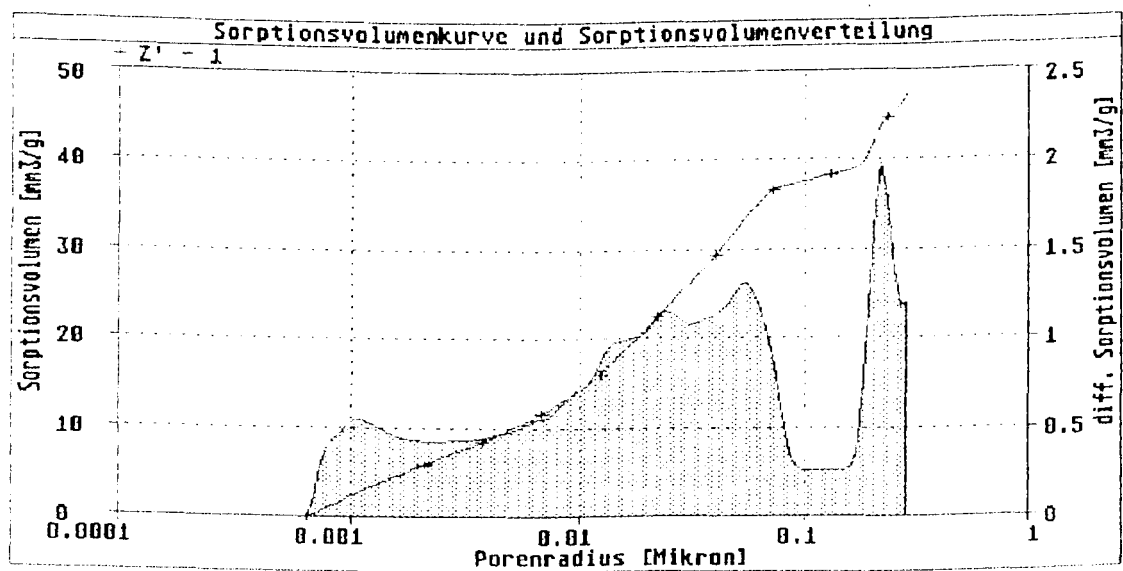


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe Z 3 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm³/g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m²/g]	Monoschichtkapazität [mm³/g]	C-Konst. [-]		1	2
12.75	2.93	41.3	54.7	0.070	

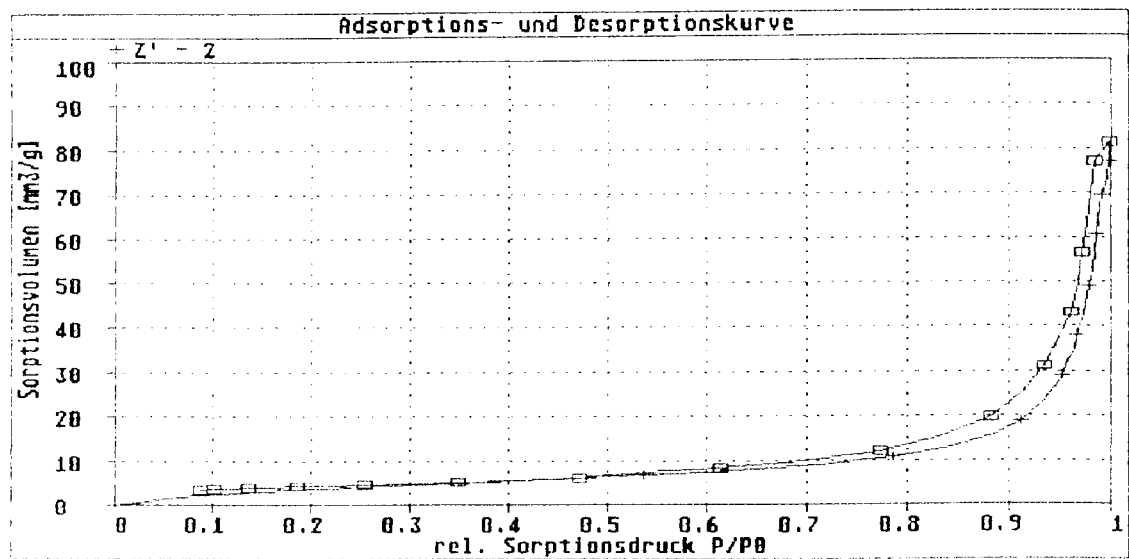


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe Z' 1

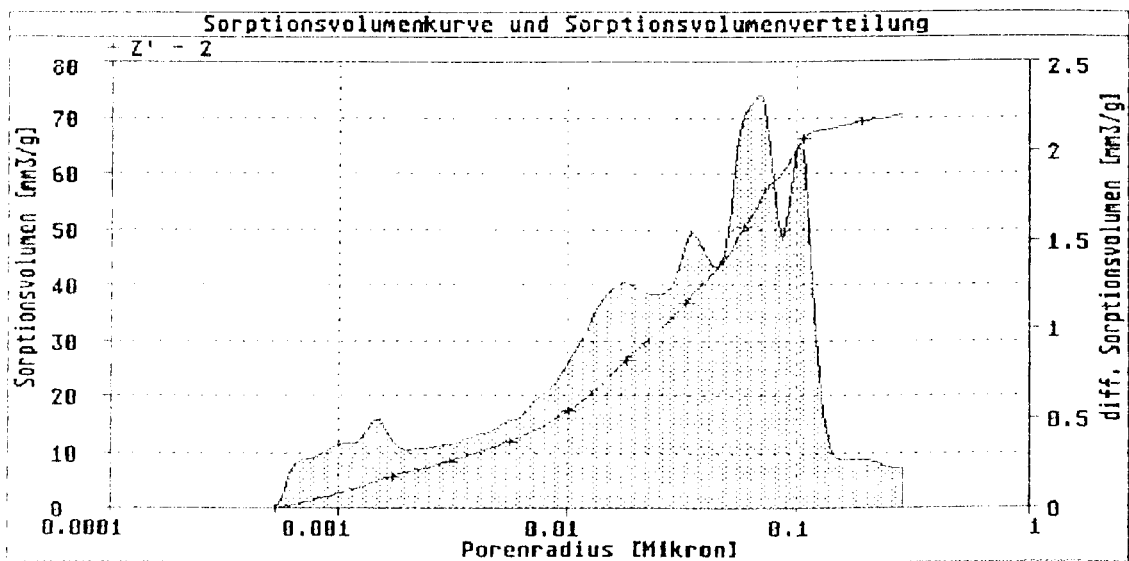


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe Z' 1 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm ³ /g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m ² /g]	Monoschichtkapazität [mm ³ /g]	C-Konst. [-]		1	2
12.18	2.80	21.9	72.8	0.227	0.053

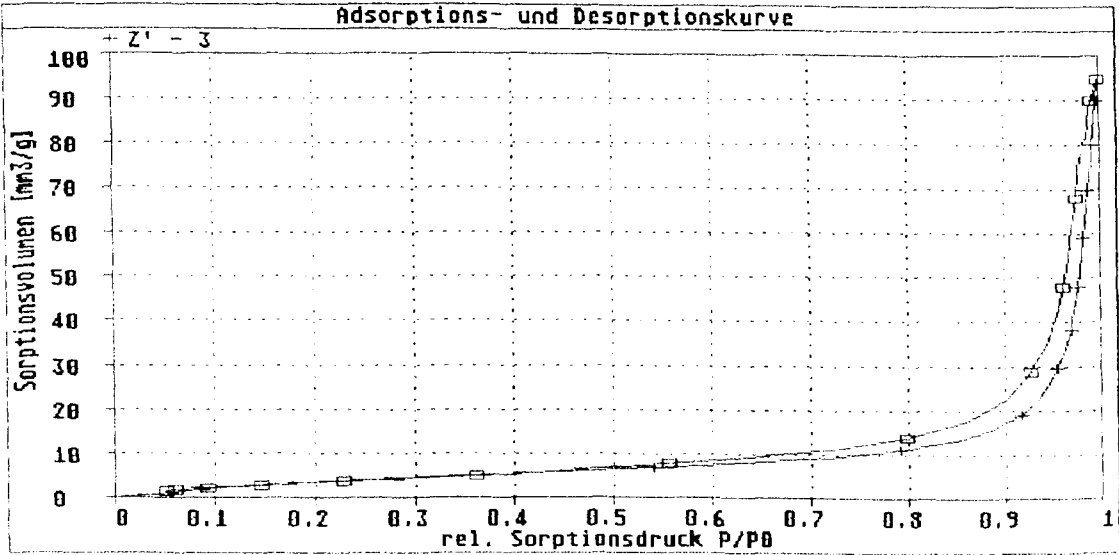


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe Z' 2

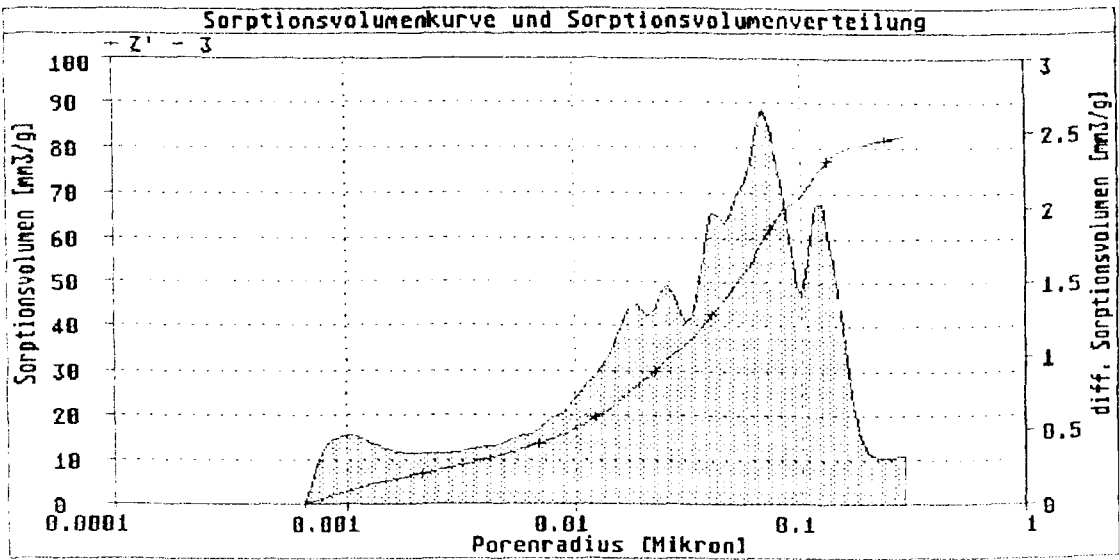


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe Z' 2 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm ³ /g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m ² /g]	Monoschichtkapazität [mm ³ /g]	C-Konst. [-]		1	2
14.57	3.35	33.8	81.2	0.070	0.035

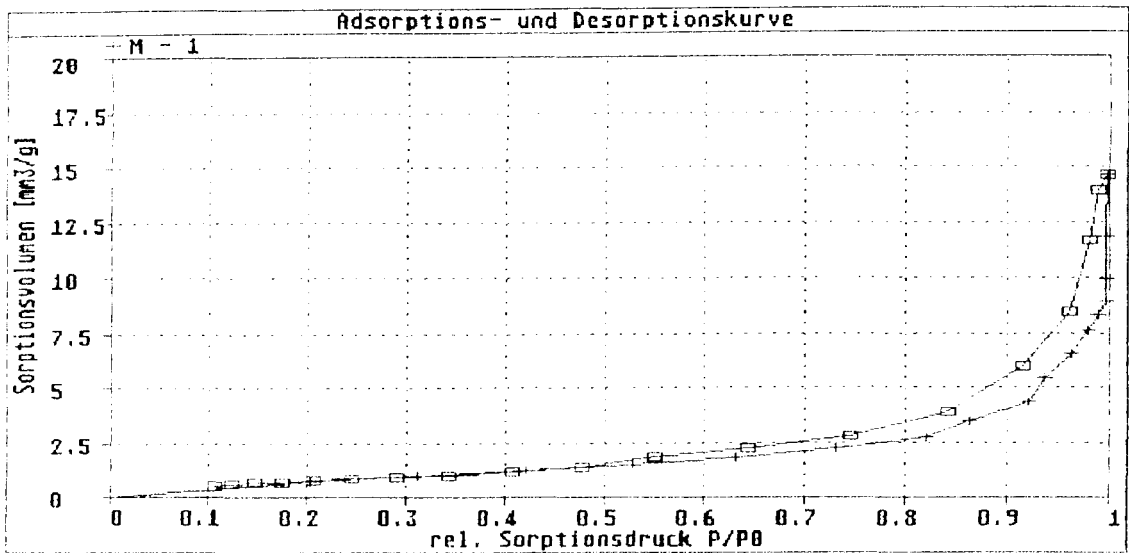


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe Z' 3

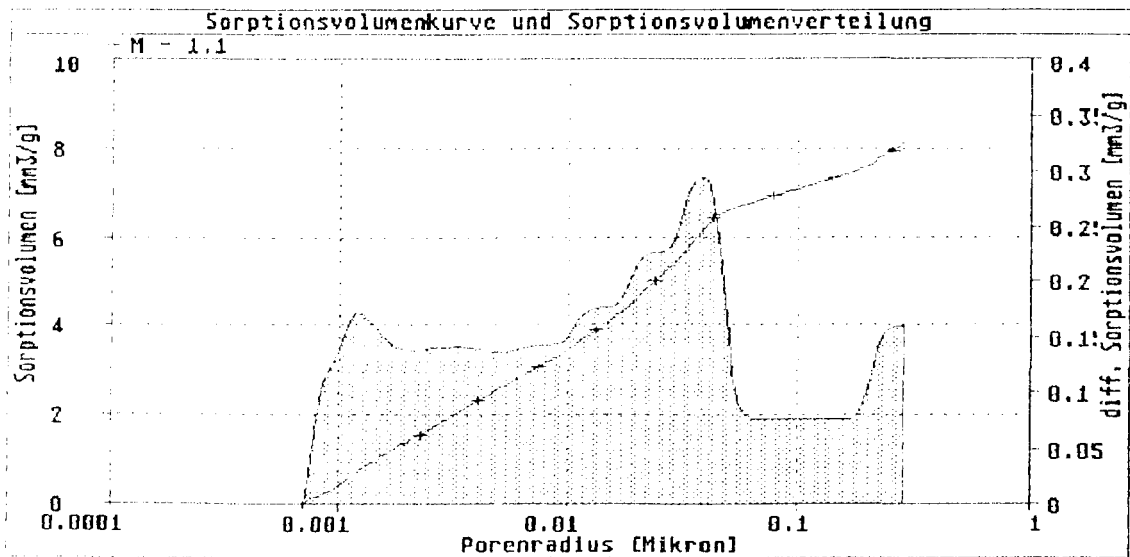


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe Z' 3 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm ³ /g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m ² /g]	Monoschichtkapazität [mm ³ /g]	C-Konst. [-]		1	2
13.92	3.20	33.6	94.5	0.070	0.118

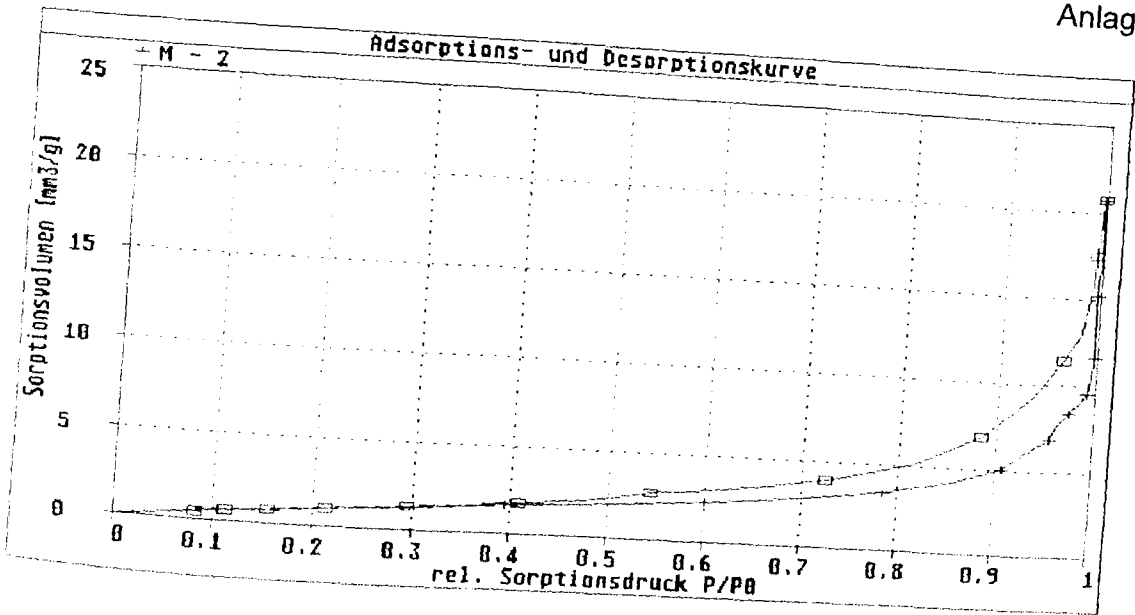


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe M 1

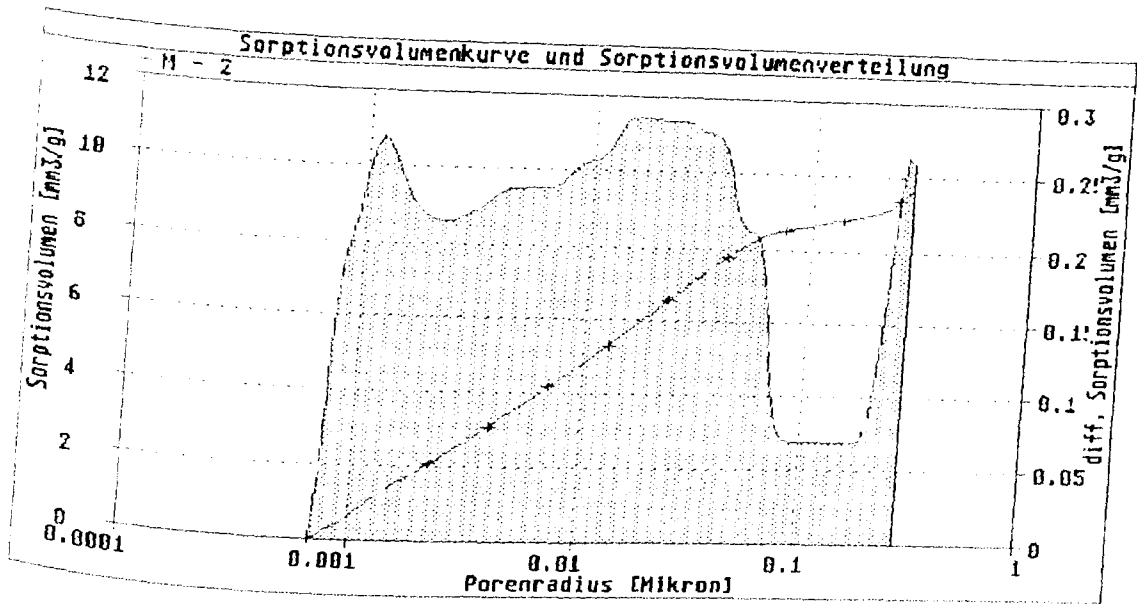


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe M 1 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm³/g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m²/g]	Monoschichtkapazität [mm³/g]	C-Konst. [-]		1	2
3.22	0.74	16.5	14.6	0.039	

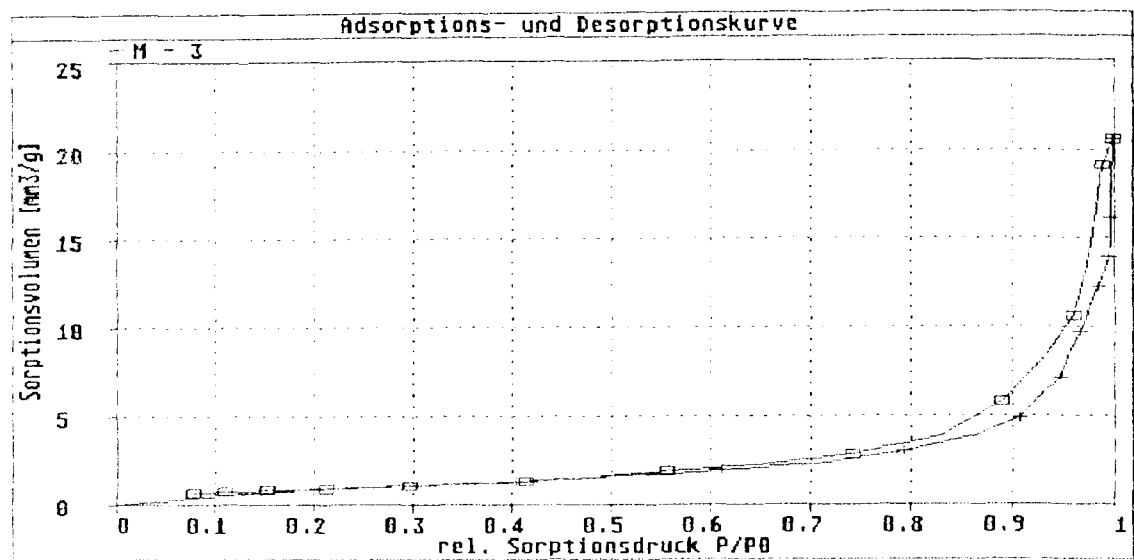


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe M 2

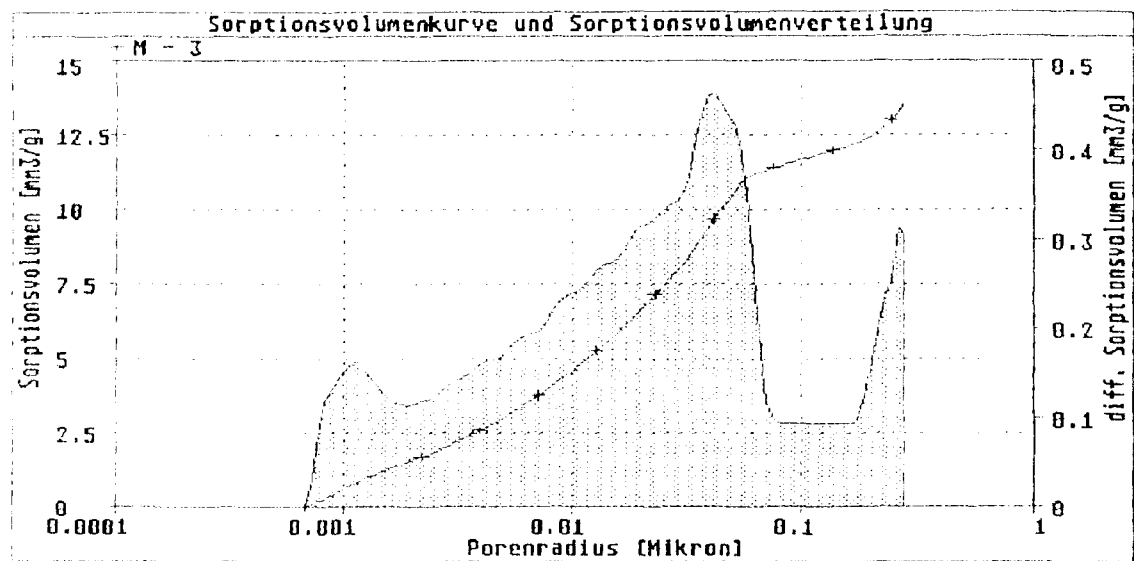


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe M 2 im Bereich bis 0,3 μm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm³/g]	Maxima [μm]	
spez. Oberfläche [m²/g]	Monoschichtkapazität [mm³/g]	C-Konst. [-]		1	2
4.22	0.97	20.2	20.8	0.016	

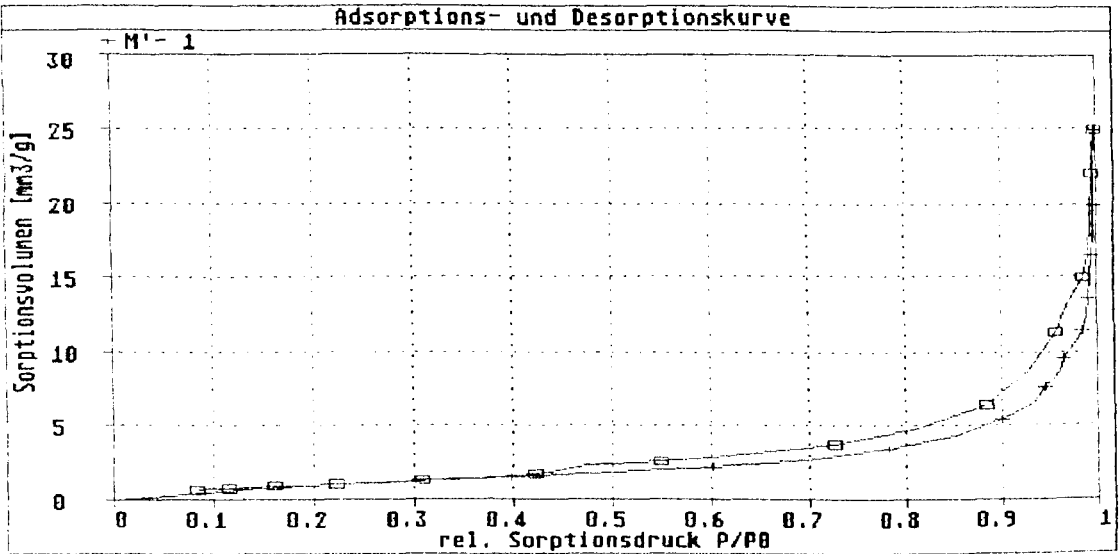


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe M 3

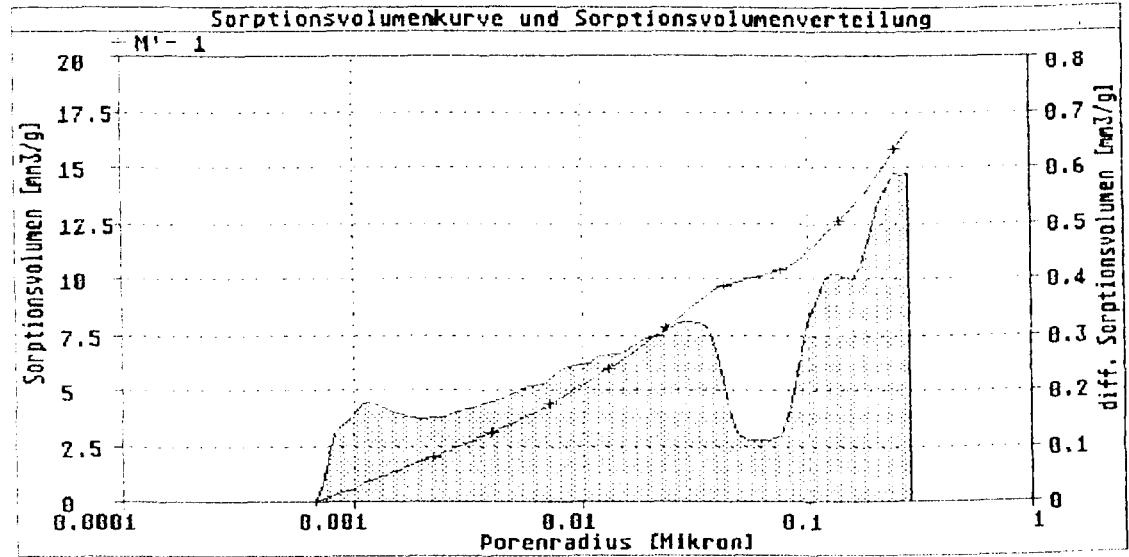


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe M 3 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm³/g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m²/g]	Monoschichtkapazität [mm³/g]	C-Konst. [-]		1	2
3.52	0.81	37.3	20.6	0.040	

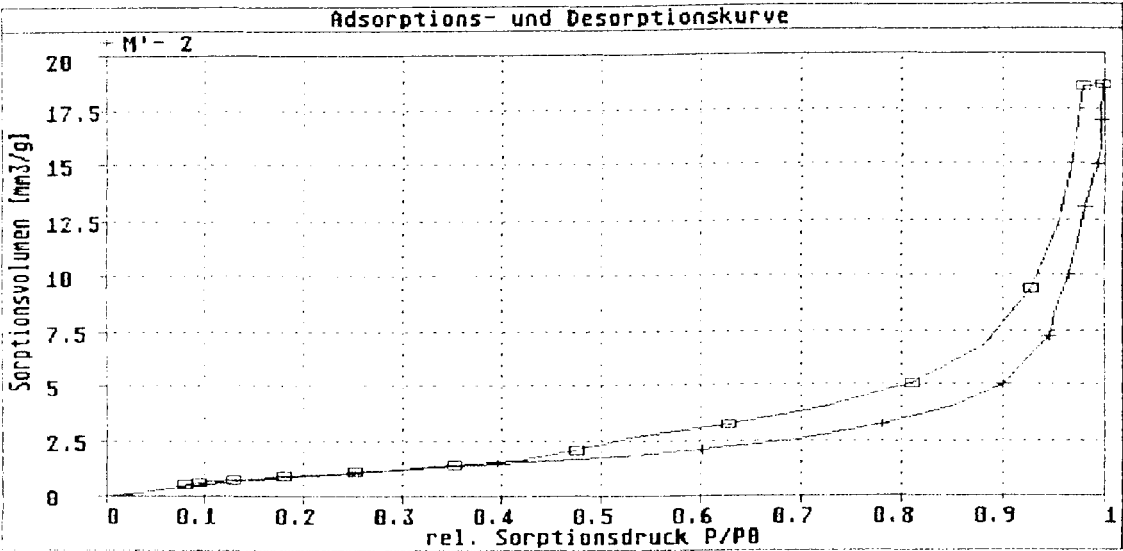


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe M' 1

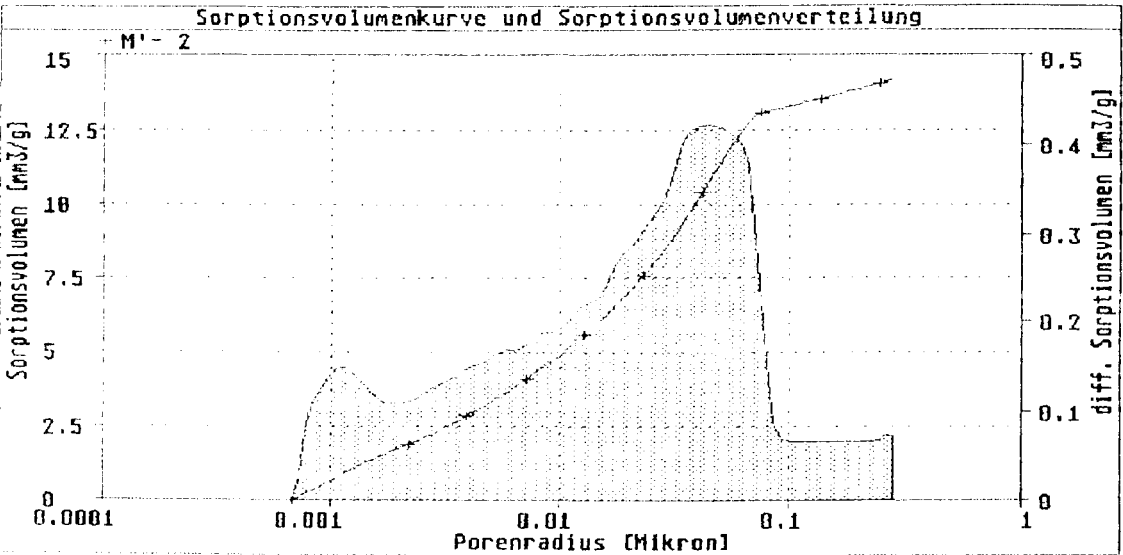


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe M' 1 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm³/g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m²/g]	Monoschichtkapazität [mm³/g]	C-Konst. [-]		1	2
3.87	0.89	23.3	24.9	0.256	0.029

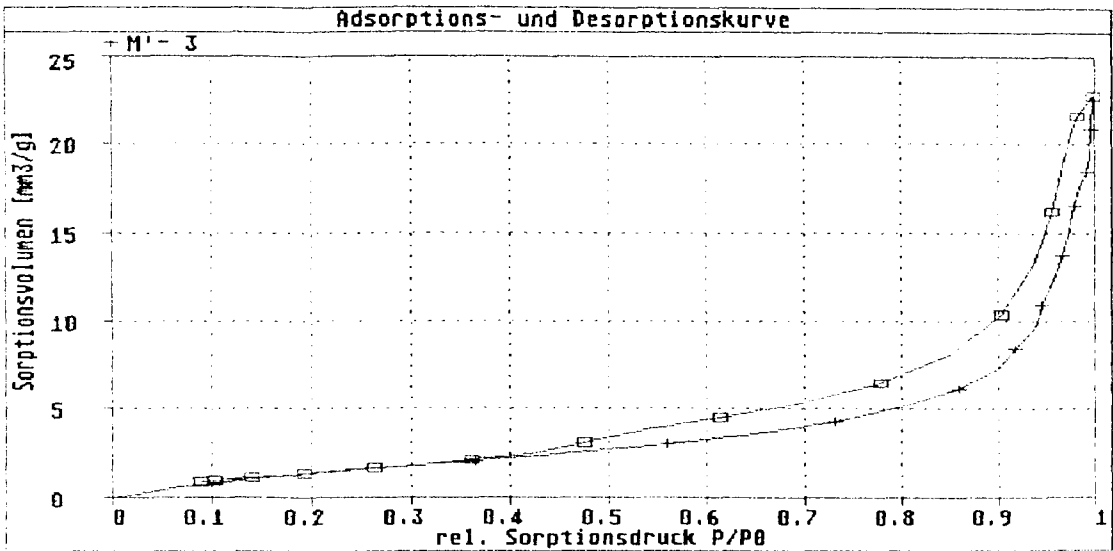


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe M' 2

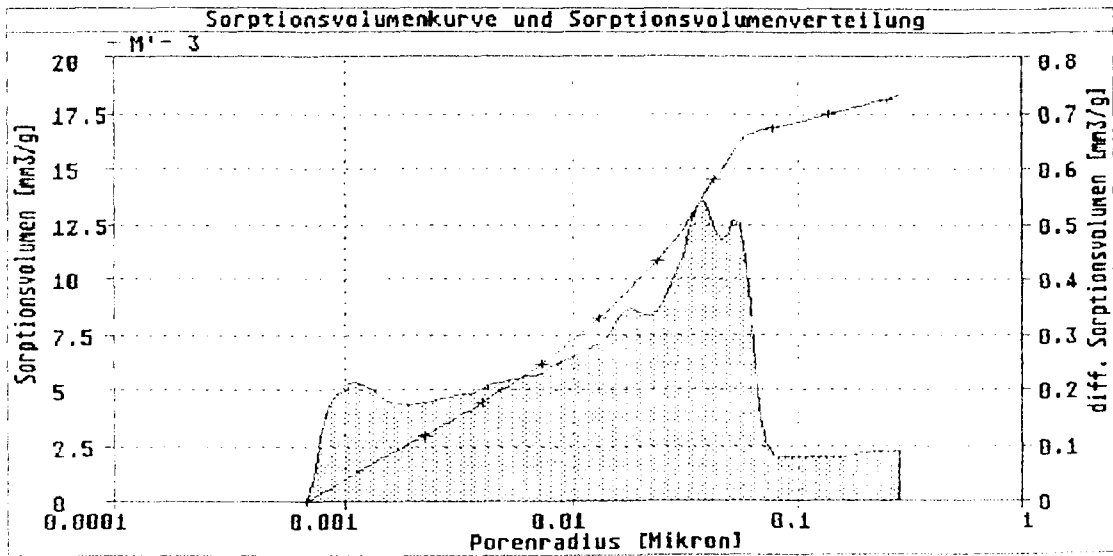


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe M' 2 im Bereich bis 0,3 µm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm³/g]	Maxima [µm]	
spez. Oberfläche [m²/g]	Monoschichtkapazität [mm³/g]	C-Konst. [-]		1	2
3.87	0.89	37.3	18.5	0.046	

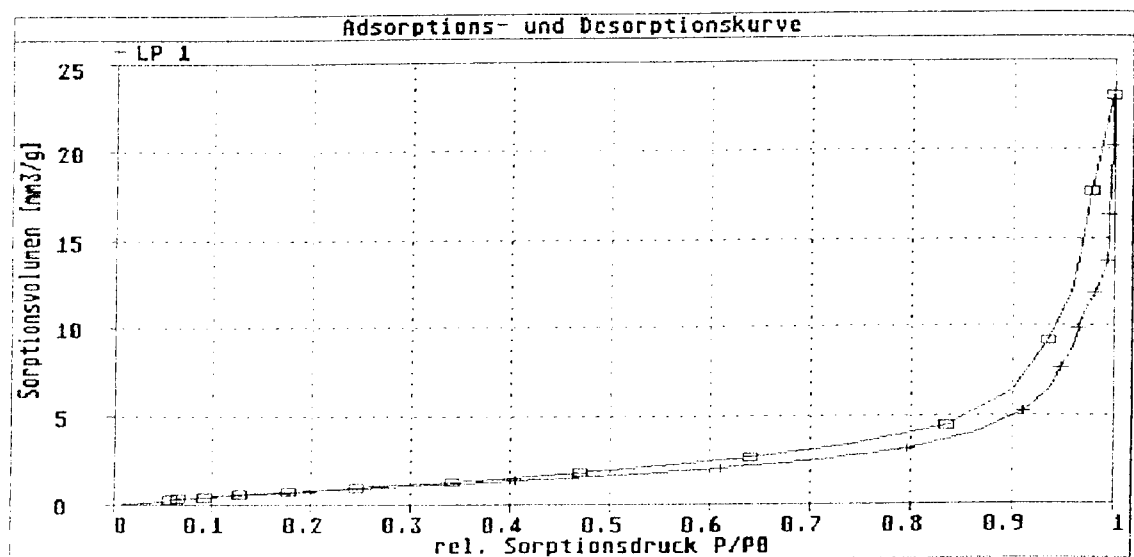


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe M' 3

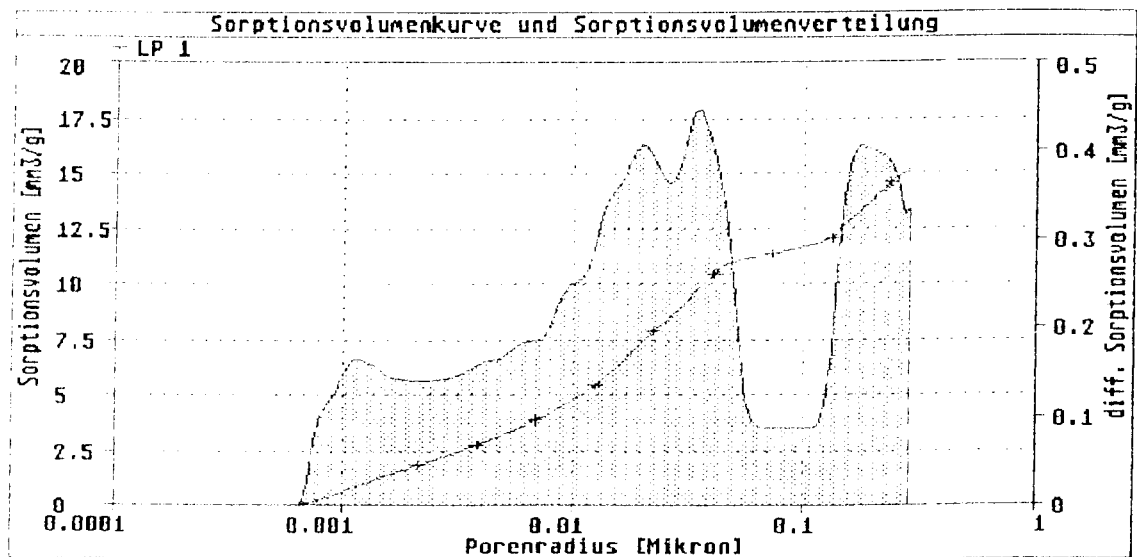


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe M' 3 im Bereich bis 0,3 μm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm ³ /g]	Maxima [μm]	
spez. Oberfläche [m ² /g]	Monoschichtkapazität [mm ³ /g]	C-Konst. [-]		1	2
5.83	1.34	29.7	22.7	0.036	0.053

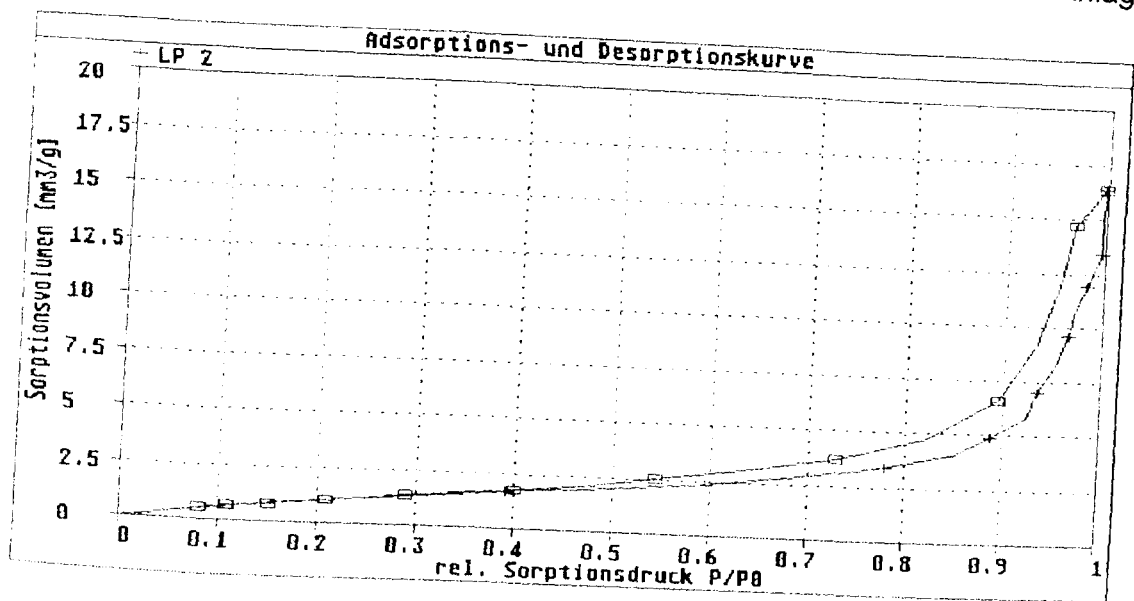


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe LP 1

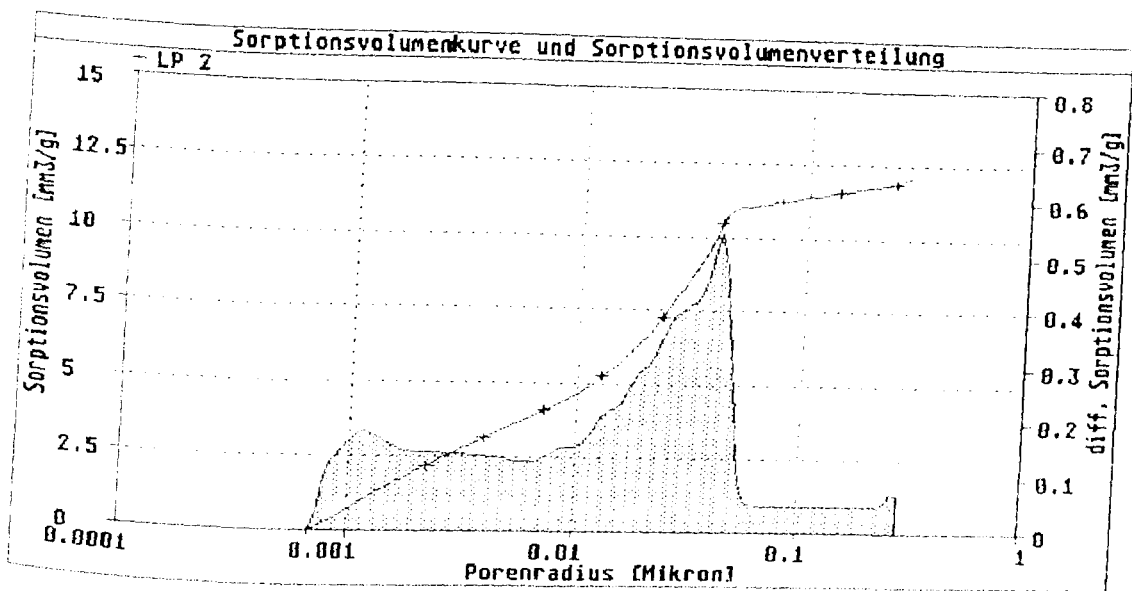


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe LP 1 im Bereich bis 0,3 μm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm ³ /g]	Maxima [μm]	
spez. Oberfläche [m ² /g]	Monoschichtkapazität [mm ³ /g]	C-Konst. [-]		1	2
3.74	0.86	15.8	23.0	0.034	0.178

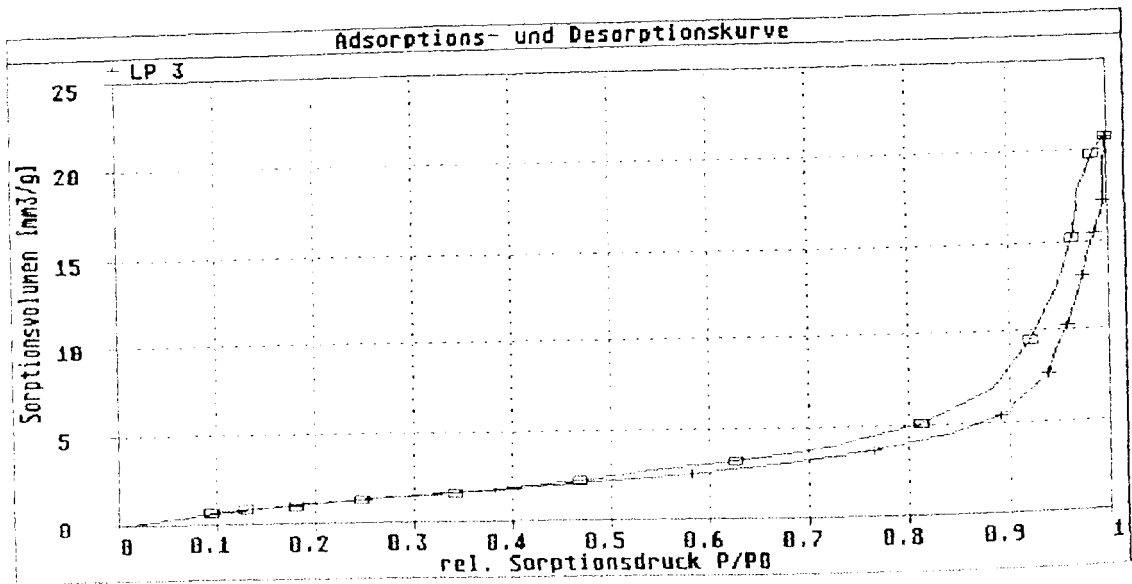


Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe LP 2

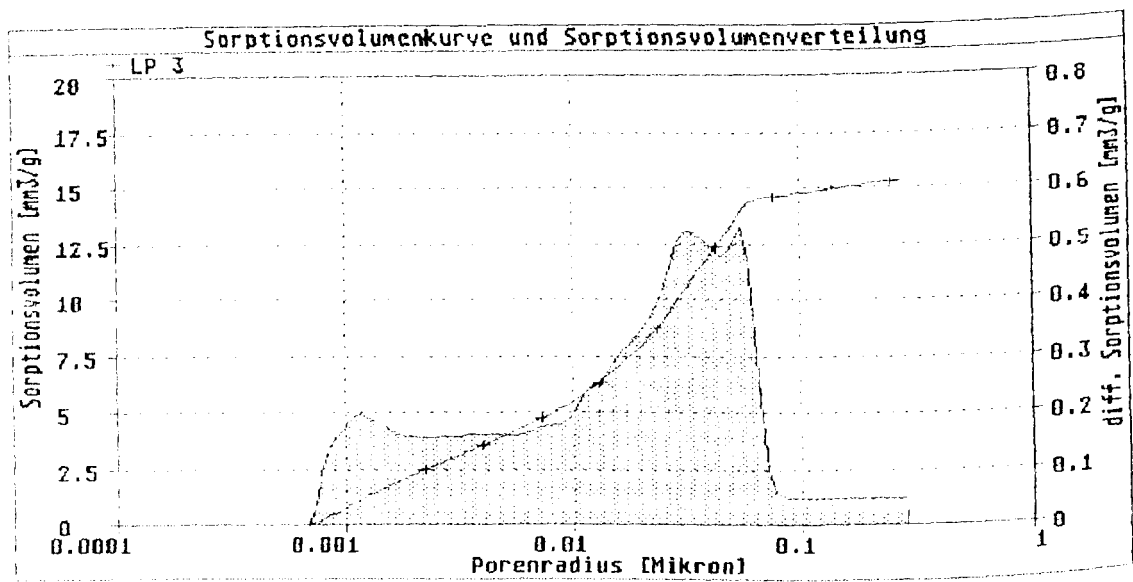


Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe LP 2 im Bereich bis 0,3 μm

BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm³/g]	Maxima [μm]	
spez. Oberfläche [m²/g]	Monoschichtkapazität [mm³/g]	C-Konst. [-]		1	2
4.44	1.02	20.8	16.3	0.040	

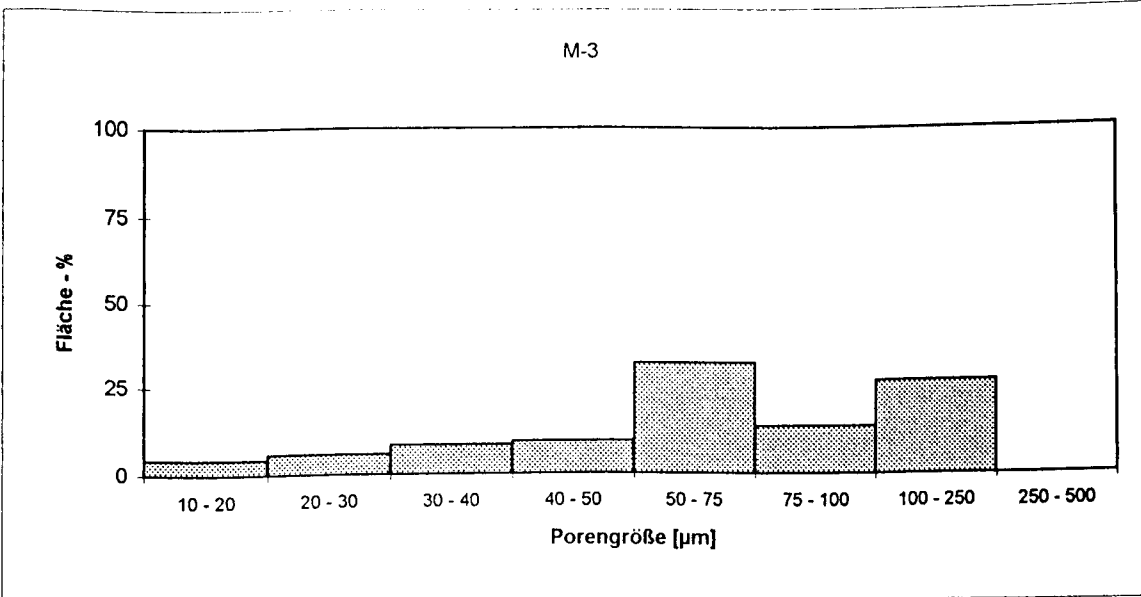
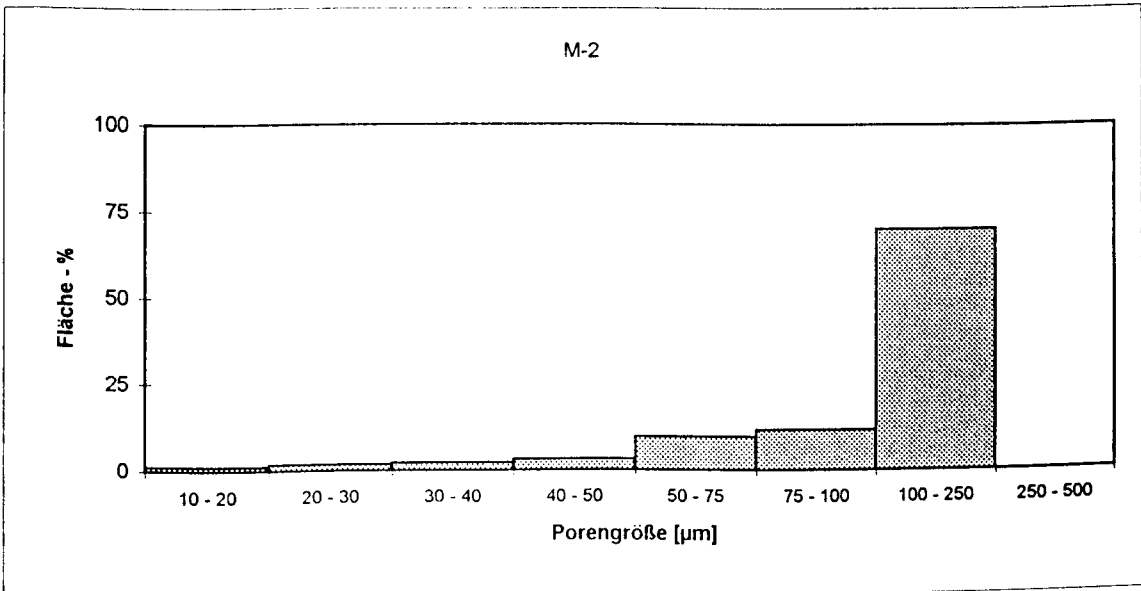
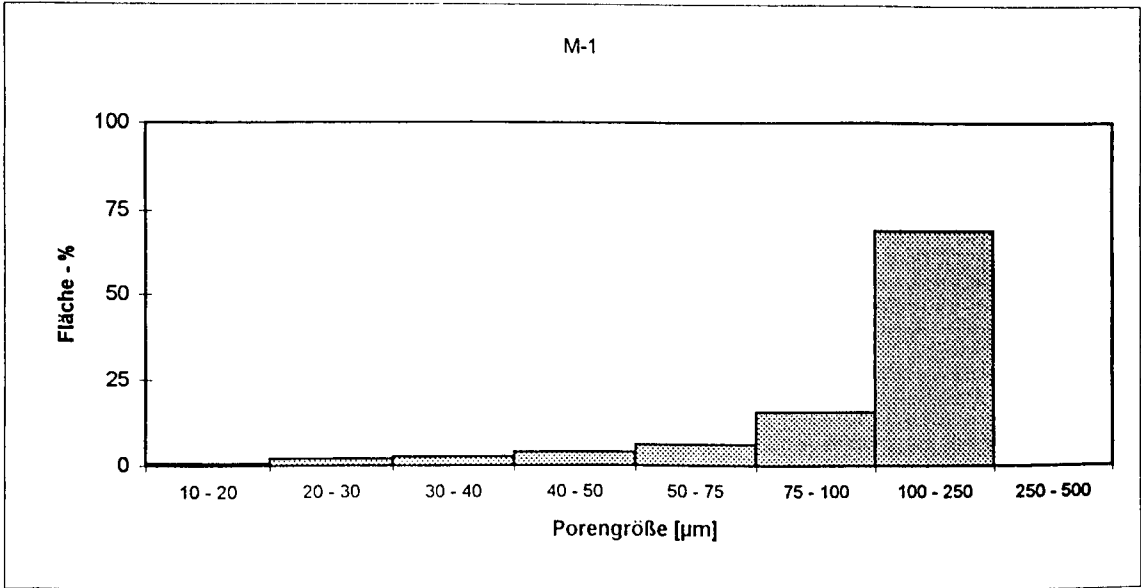


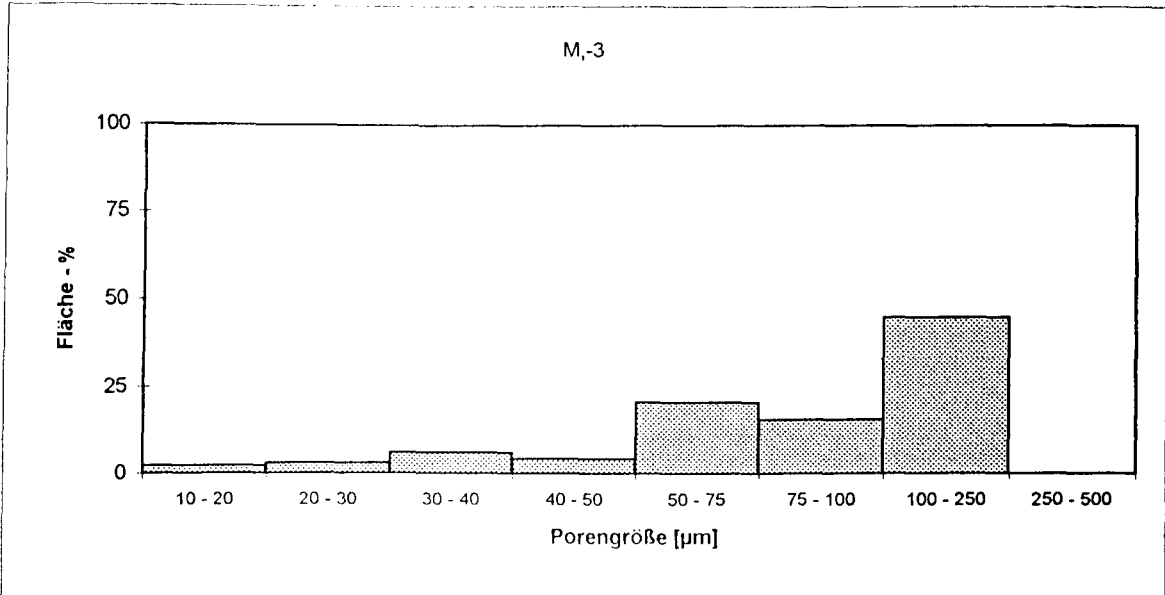
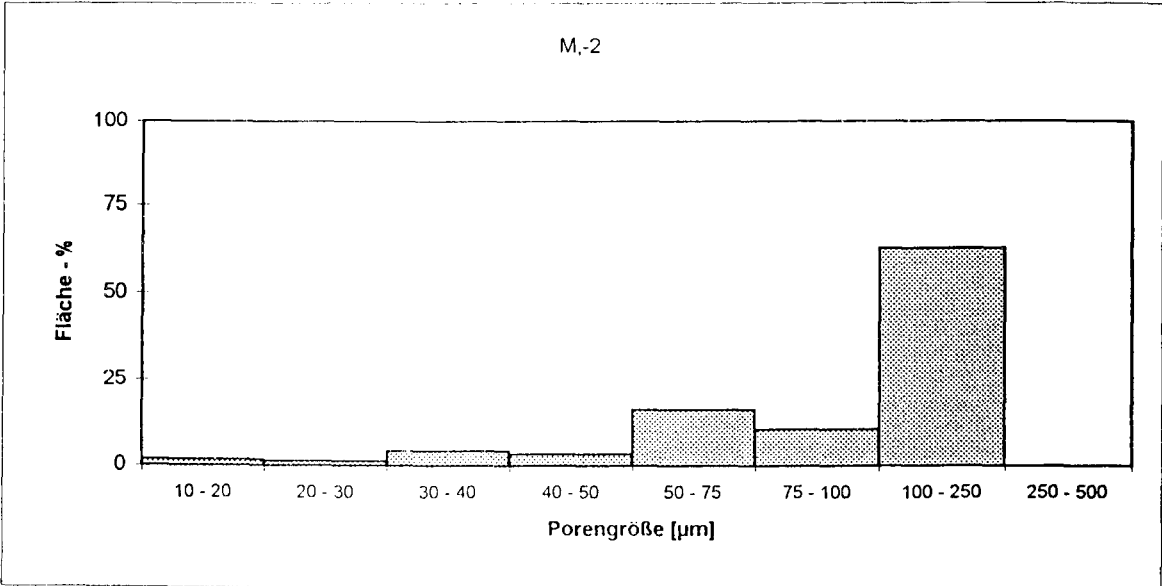
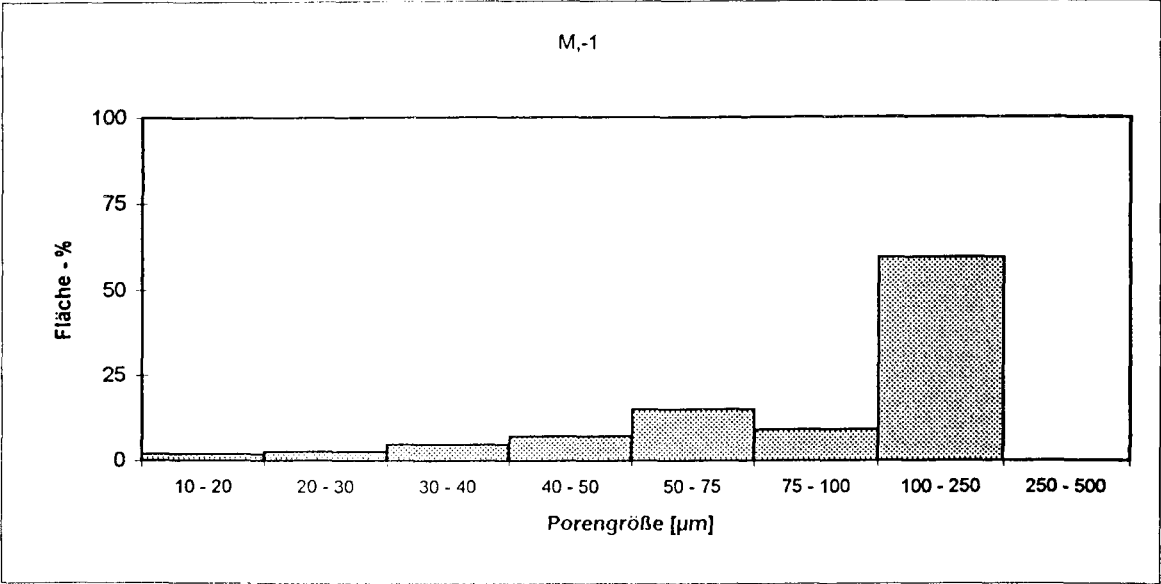
Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionskurve der Probe LP 3

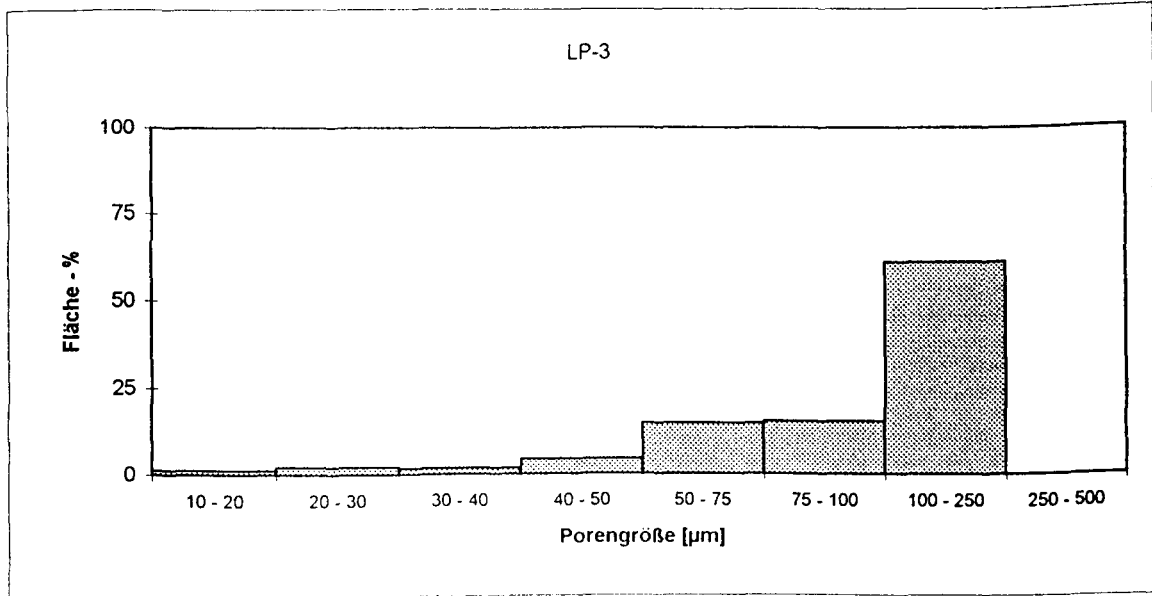
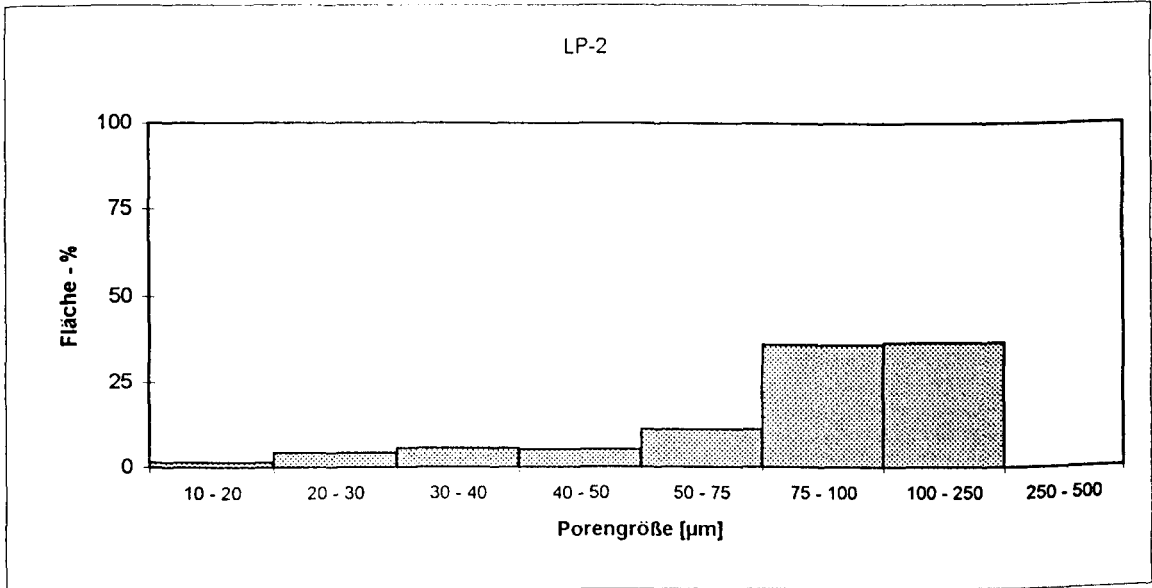
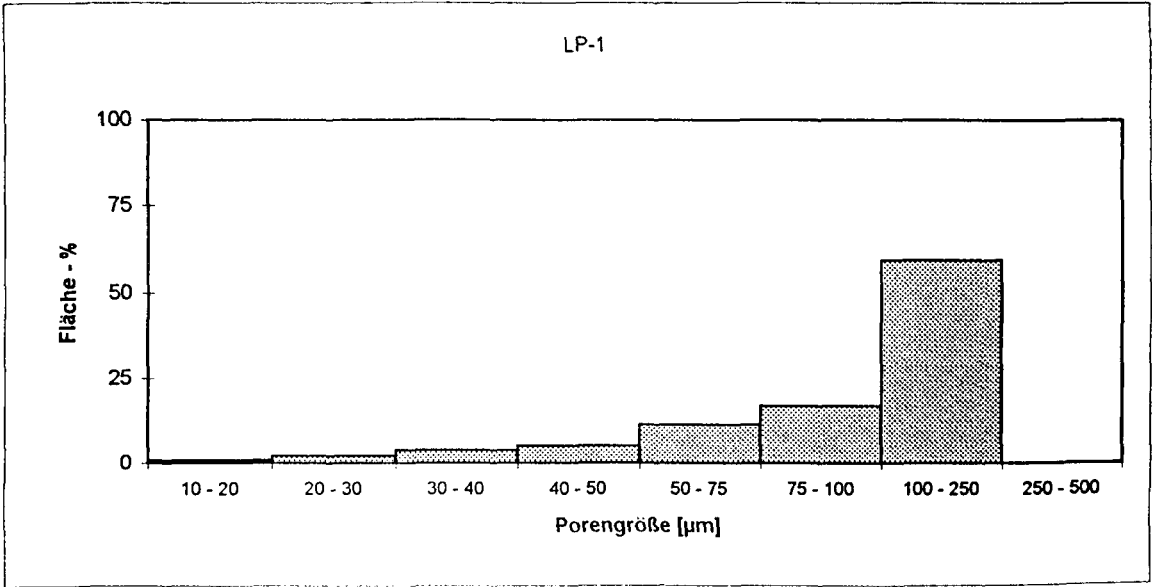


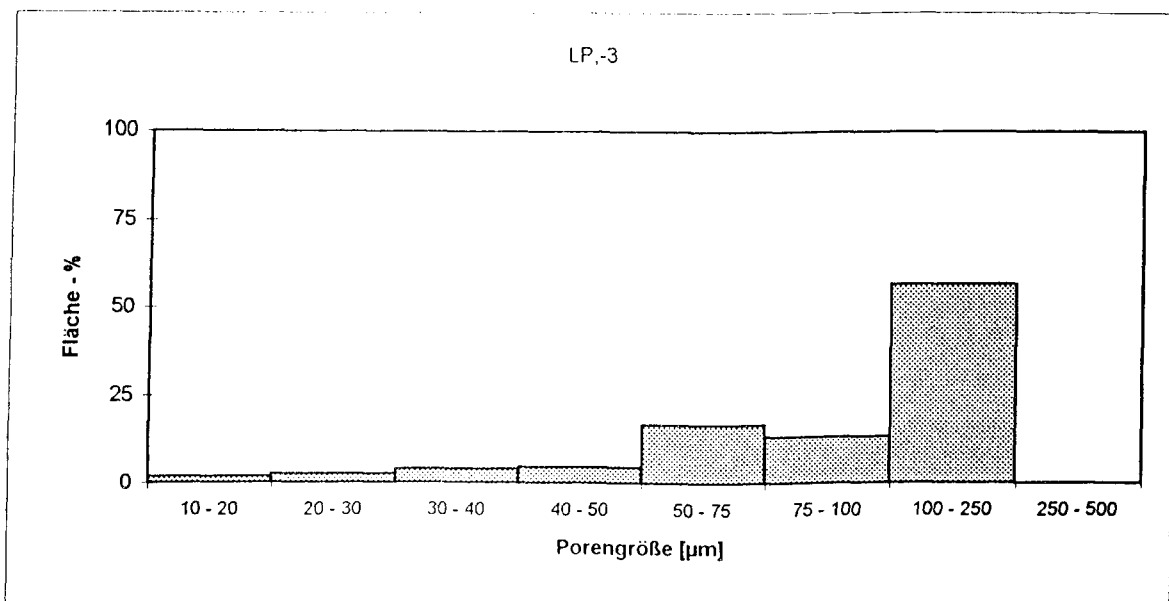
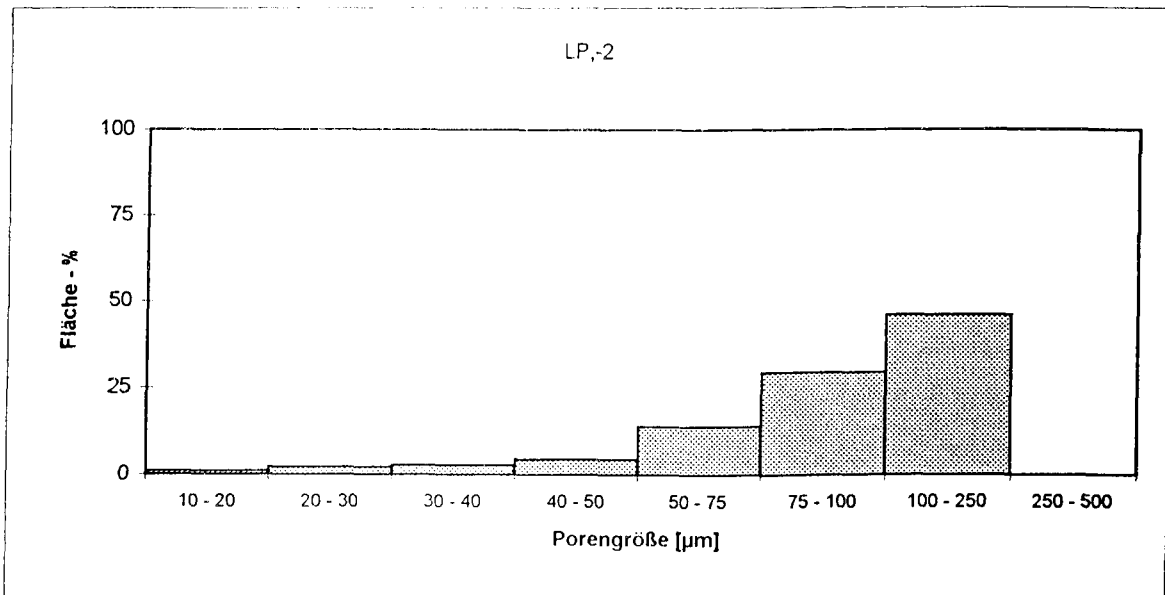
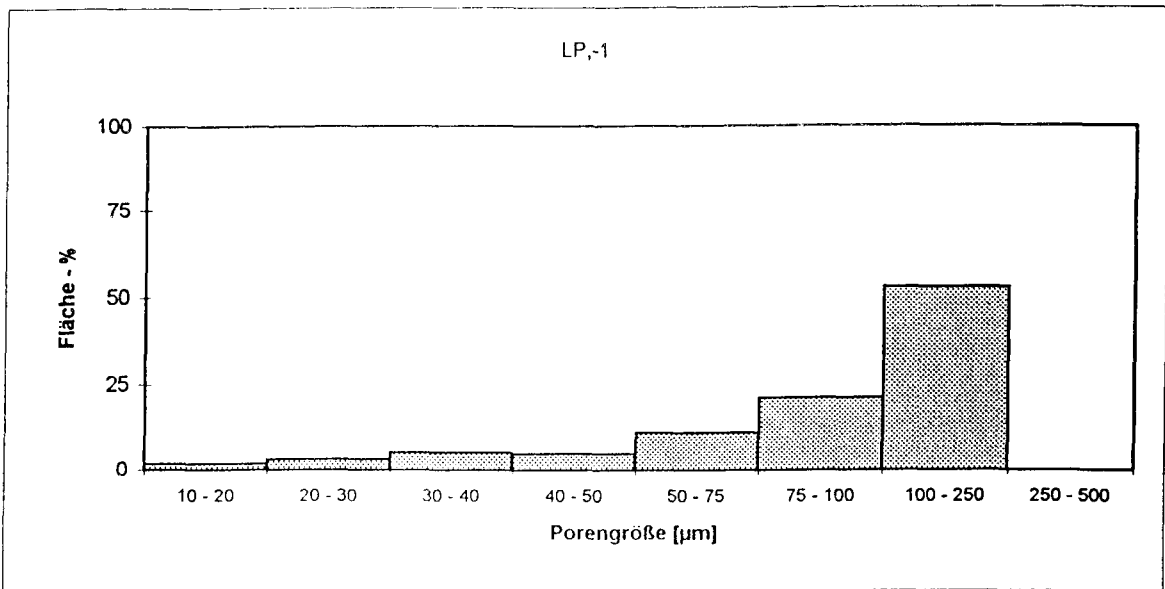
Stickstoffadsorptionsvolumenverteilung über die Porenradien der Probe LP 3 im Bereich bis 0,3 μm

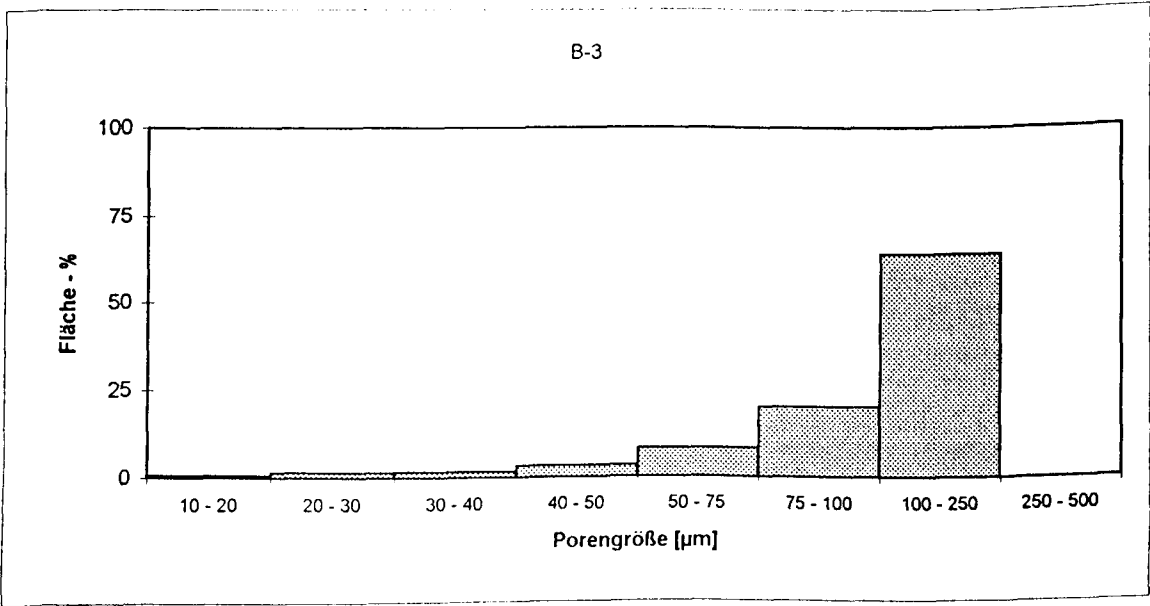
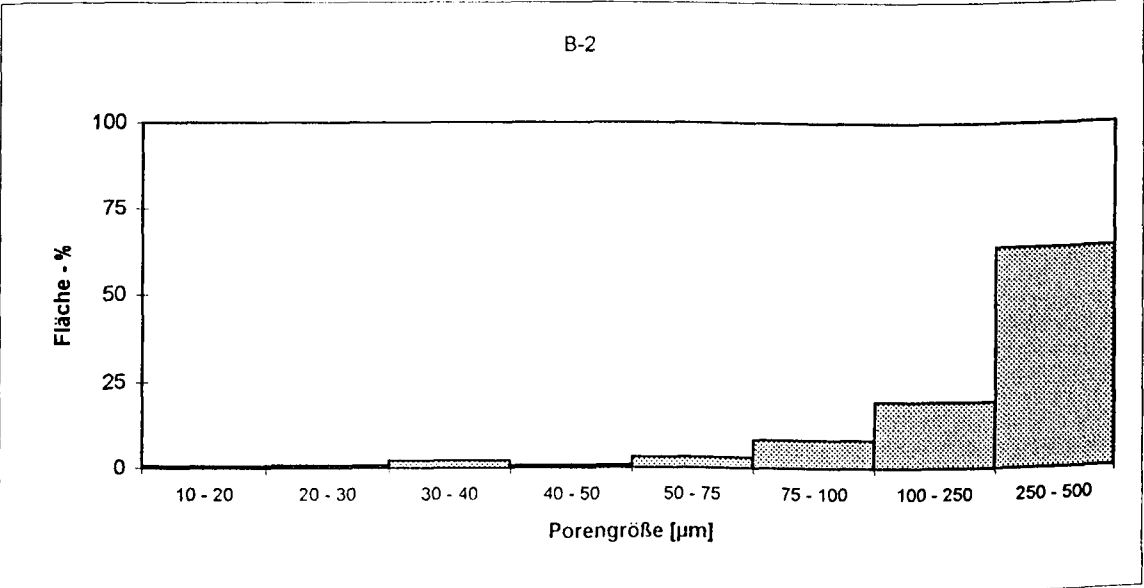
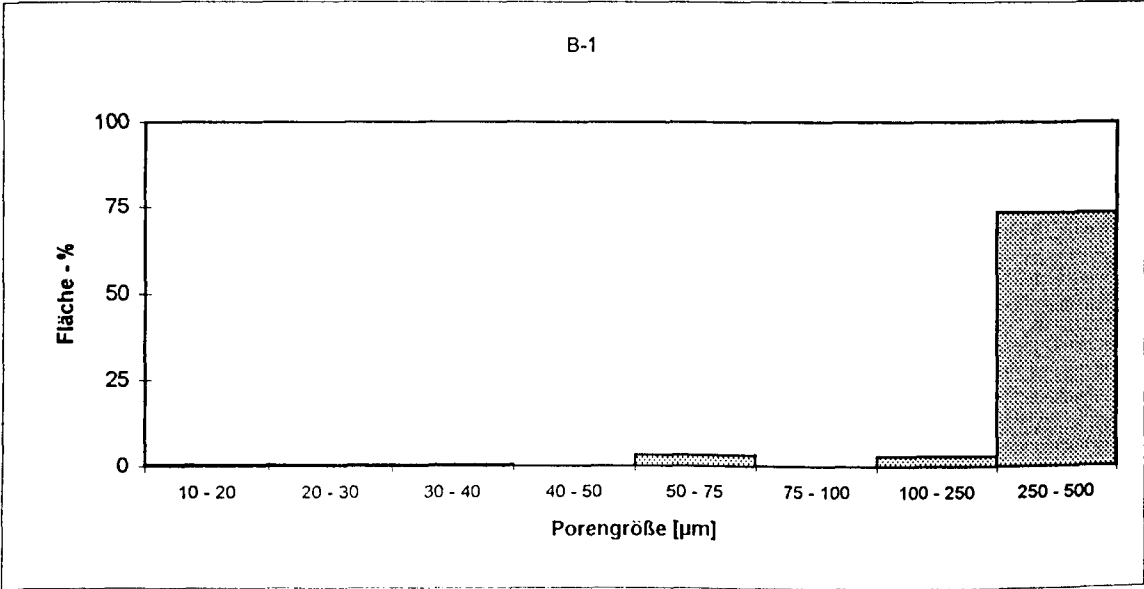
BET - Kennwerte			max. Ads.volumen [mm^3/g]	Maxima [μm]	
spez. Oberfläche [m^2/g]	Monoschichtkapazität [mm^3/g]	C-Konst. [-]		1	2
4.96	1.14	20.5	20.8	0.032	0.054

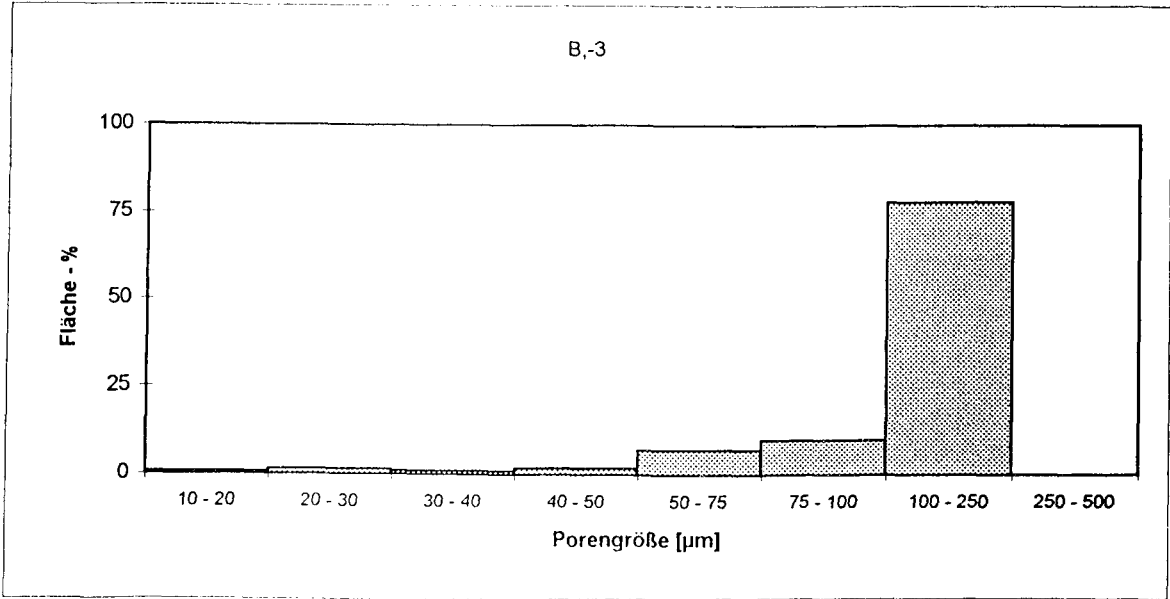
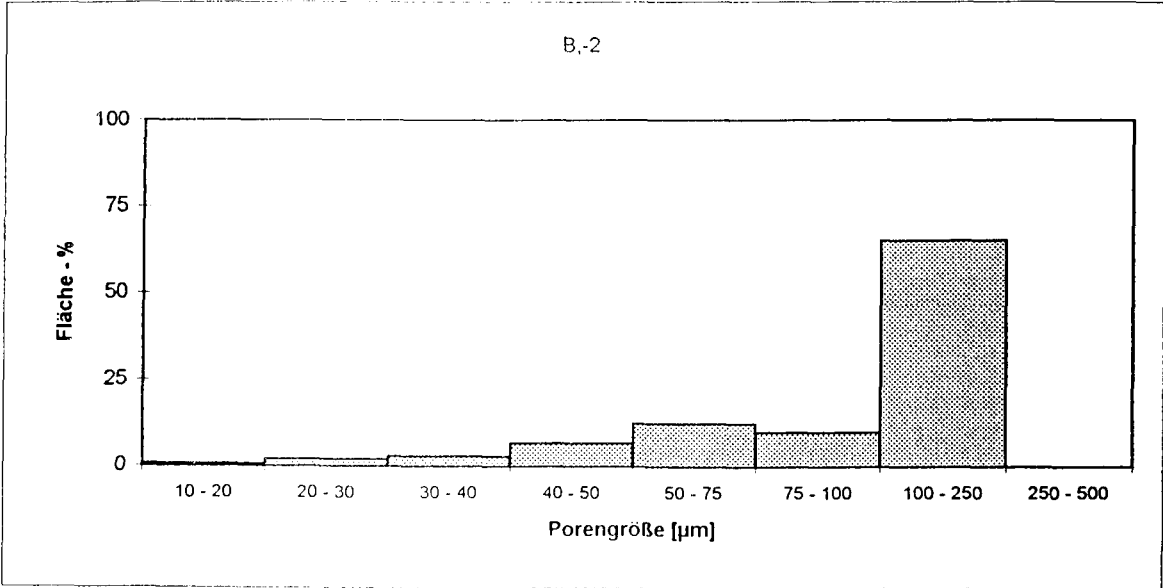
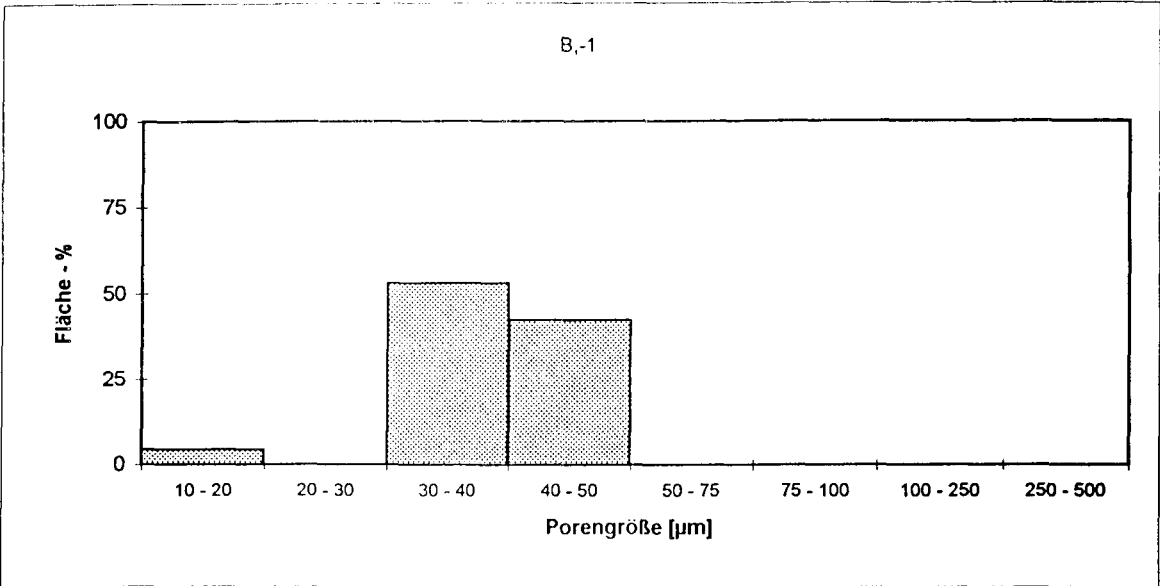


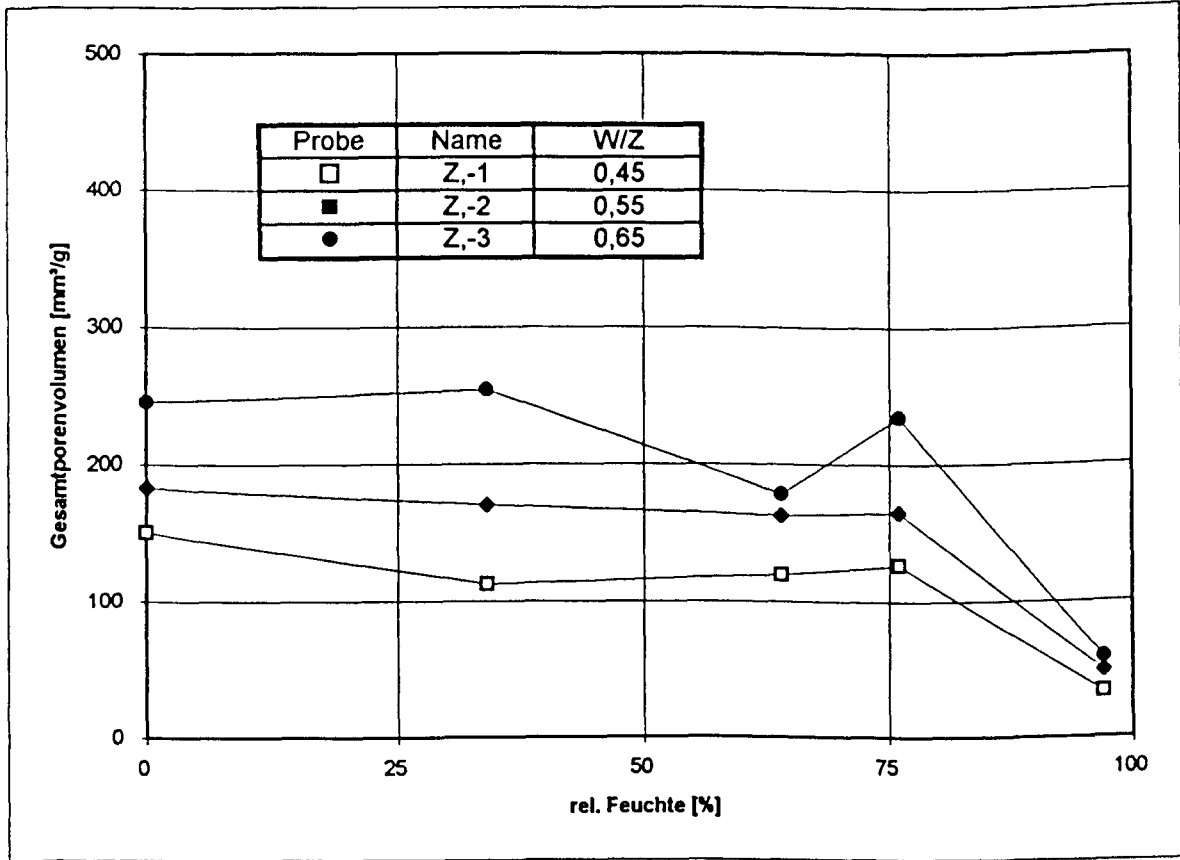
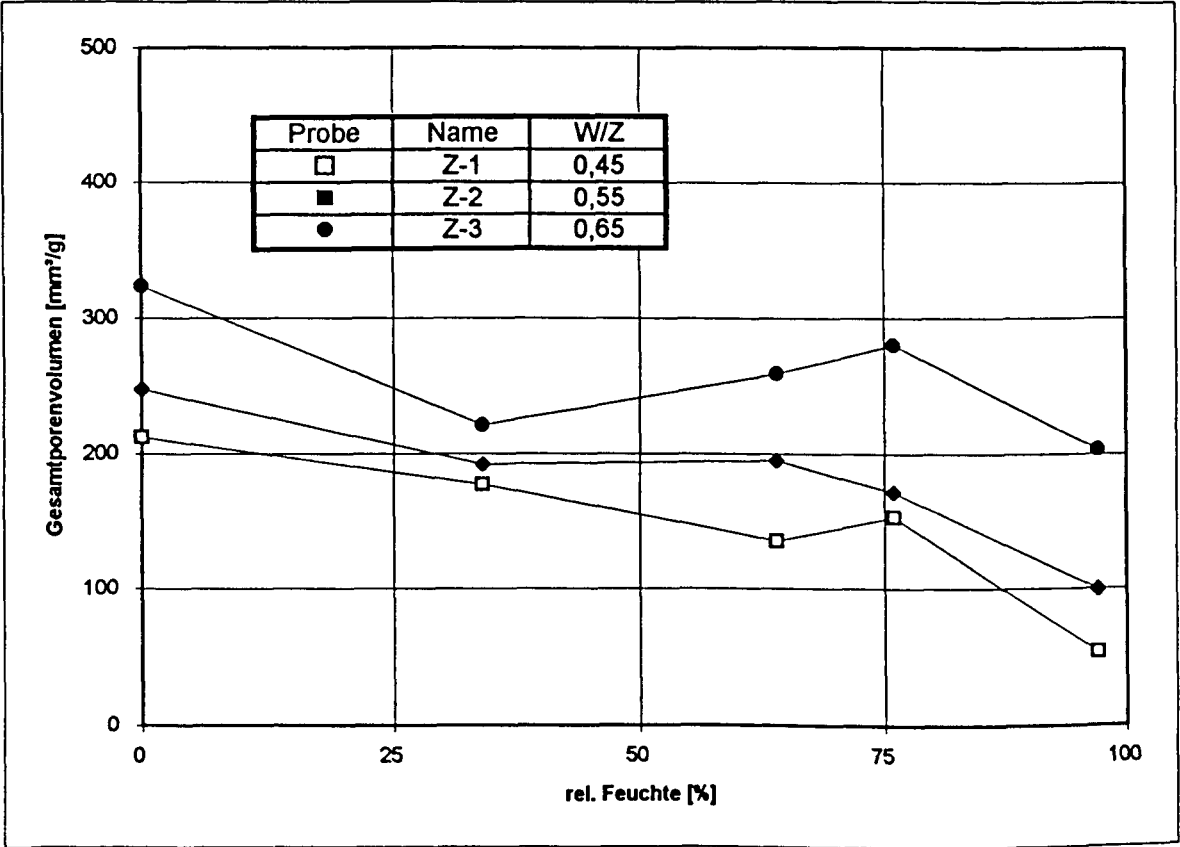


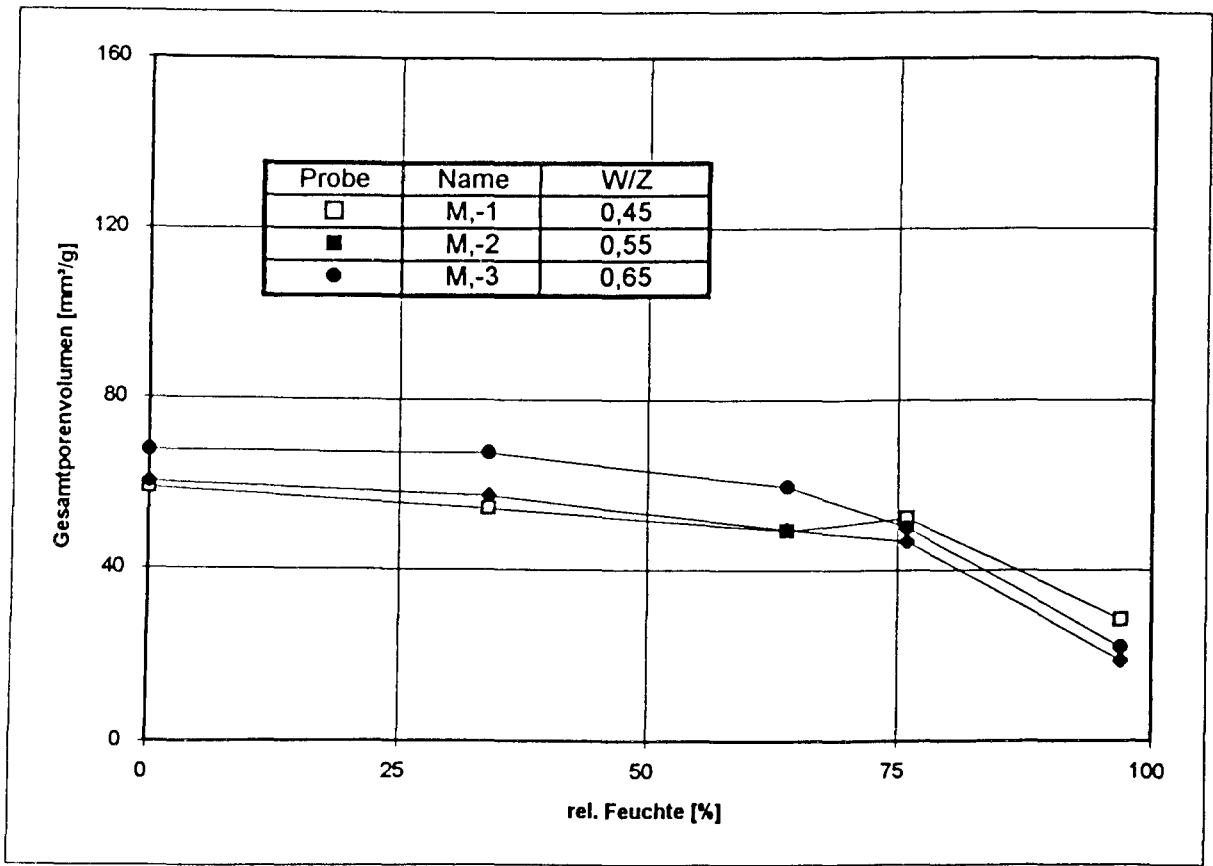
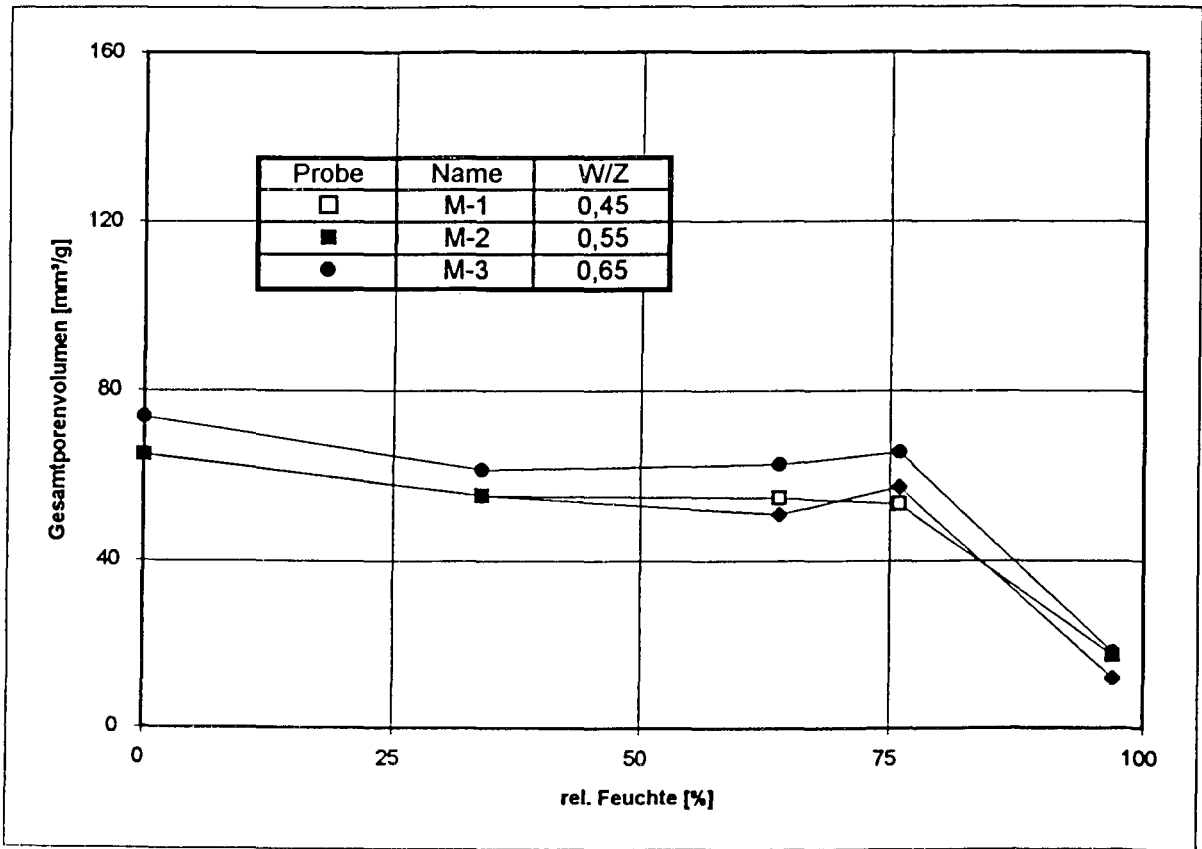


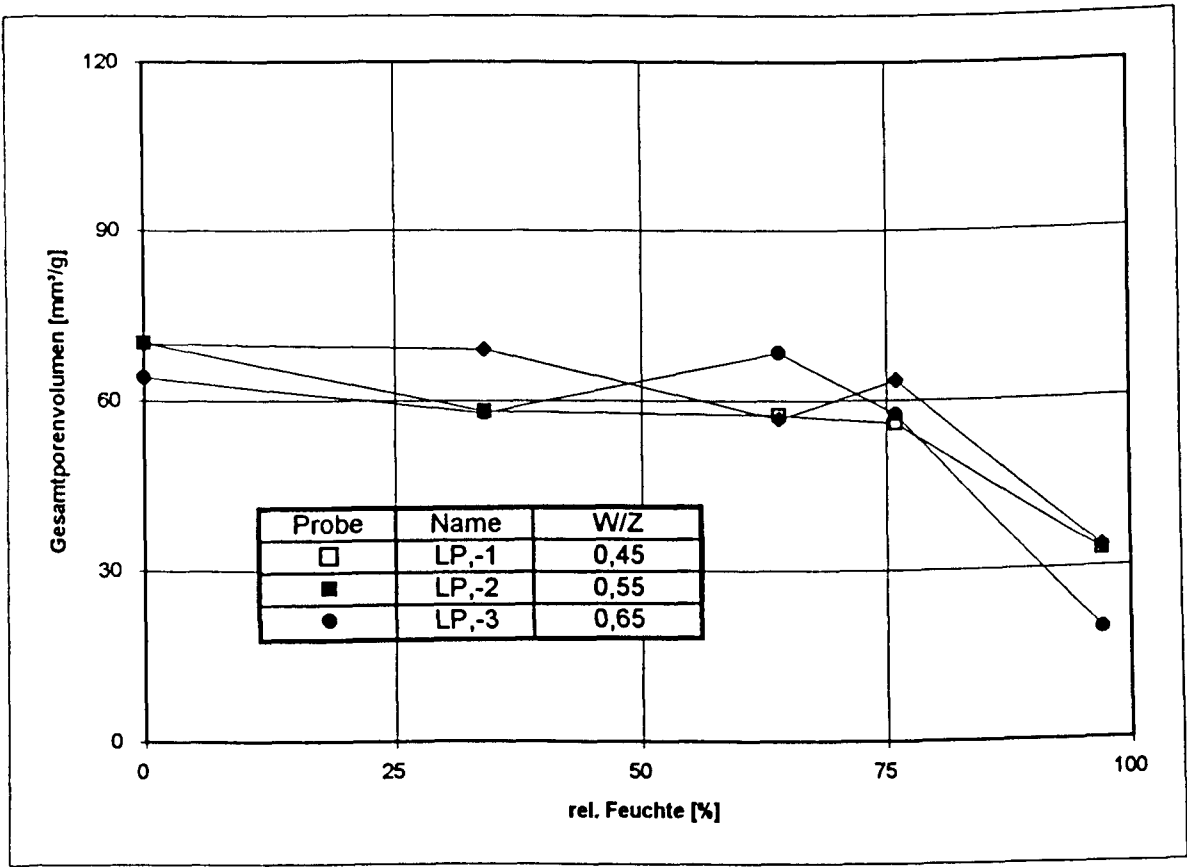
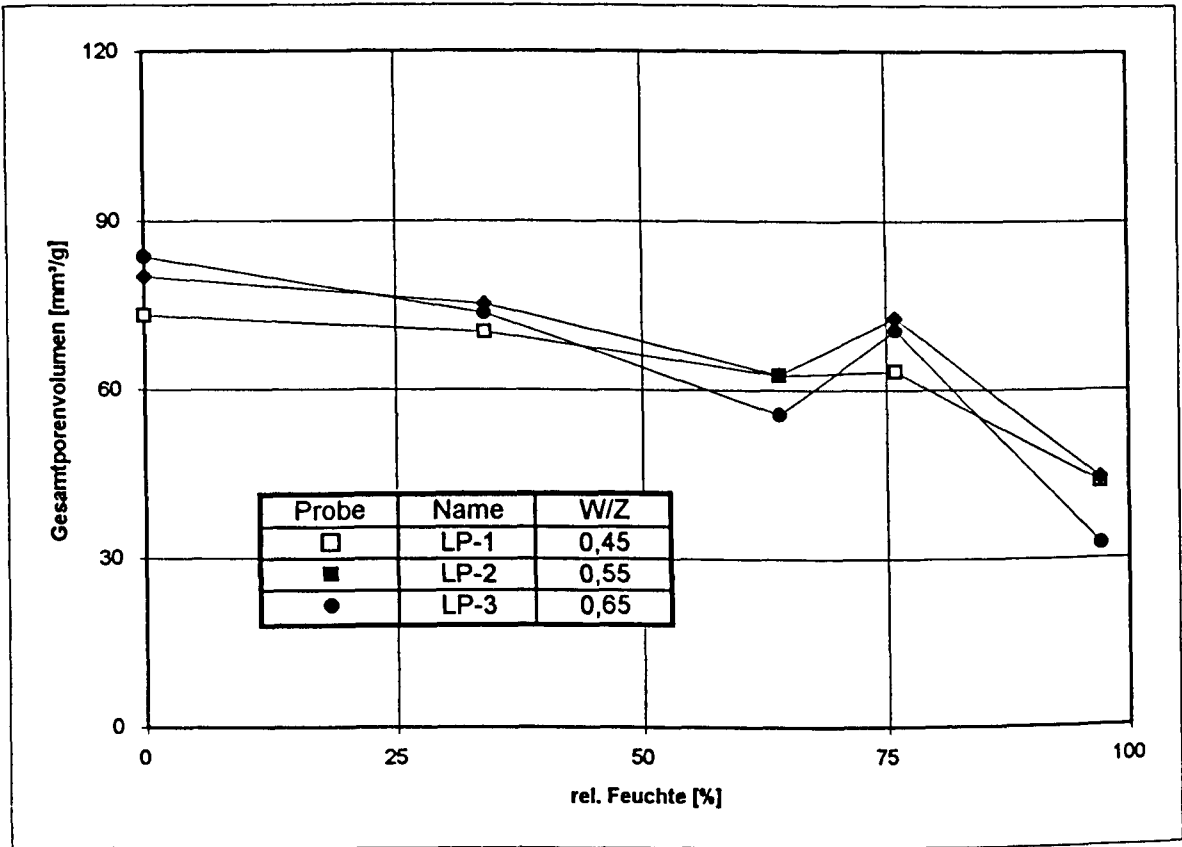


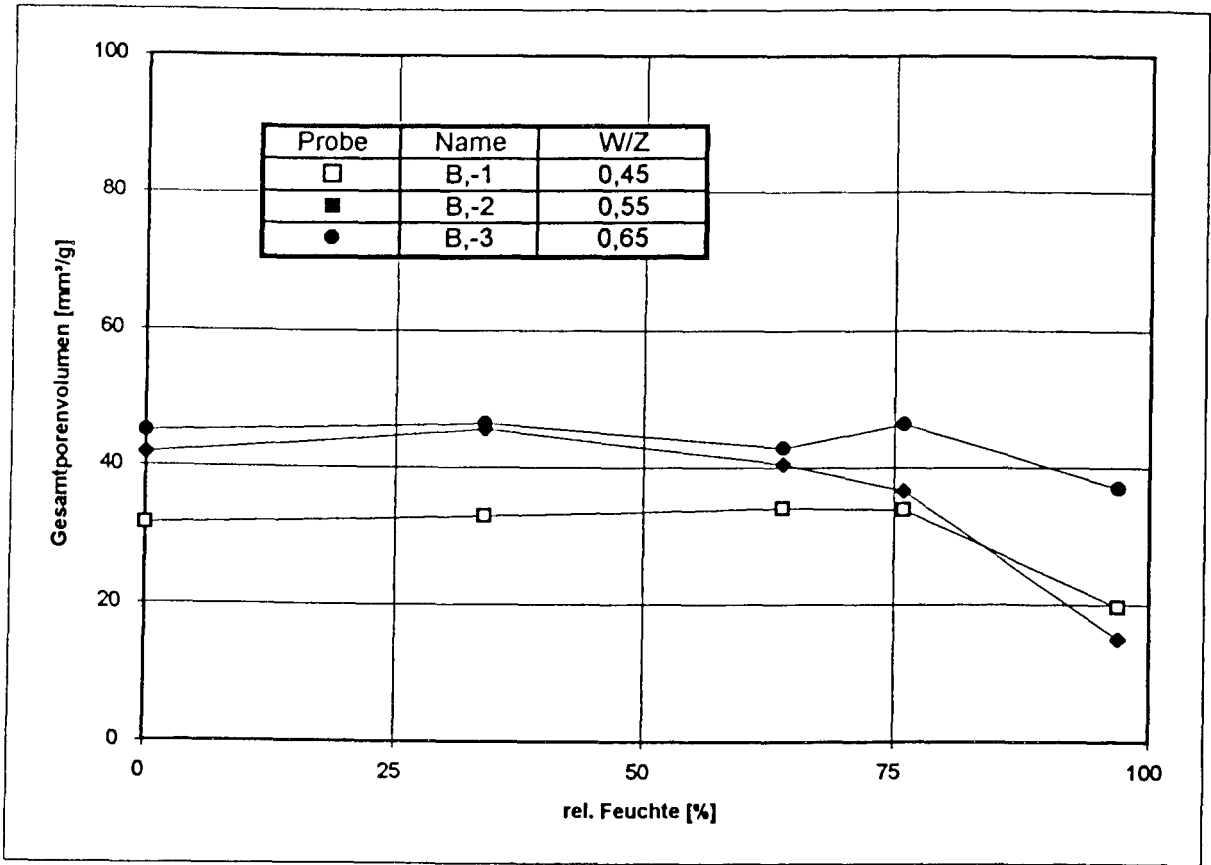
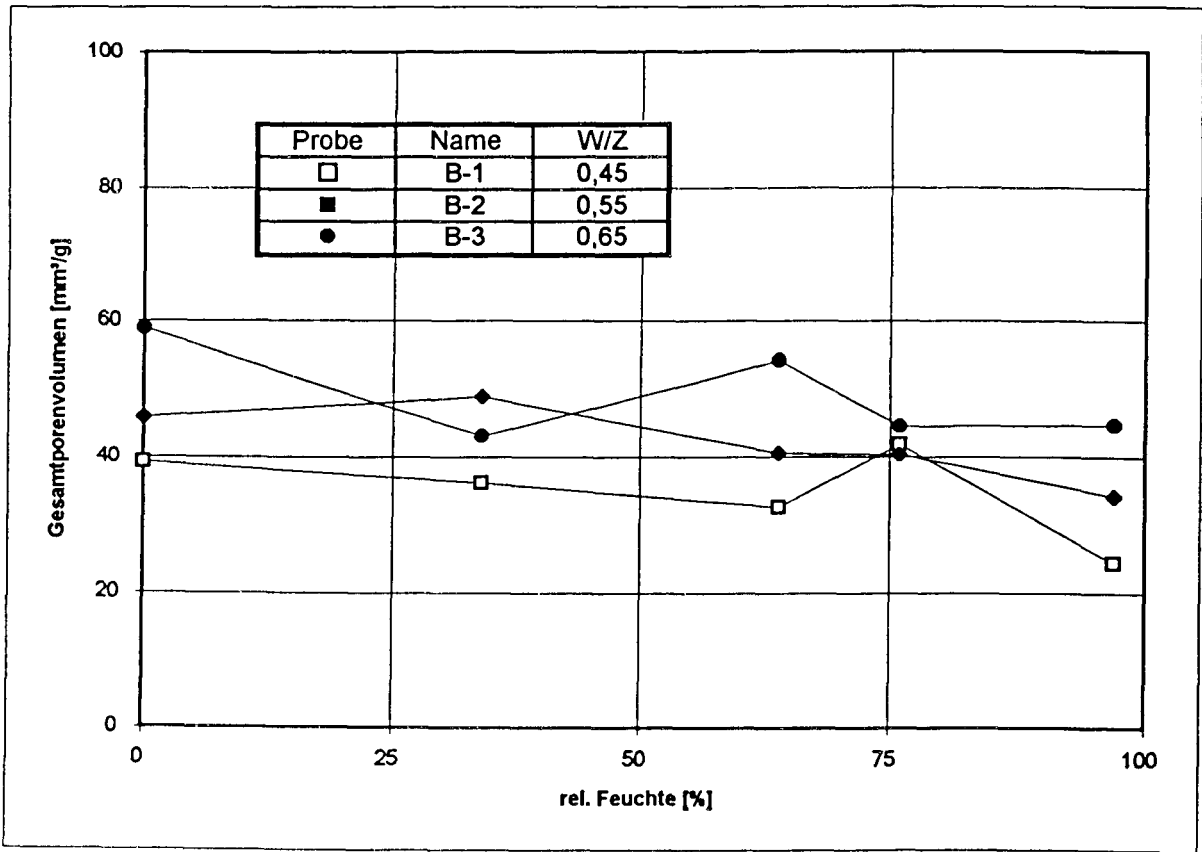


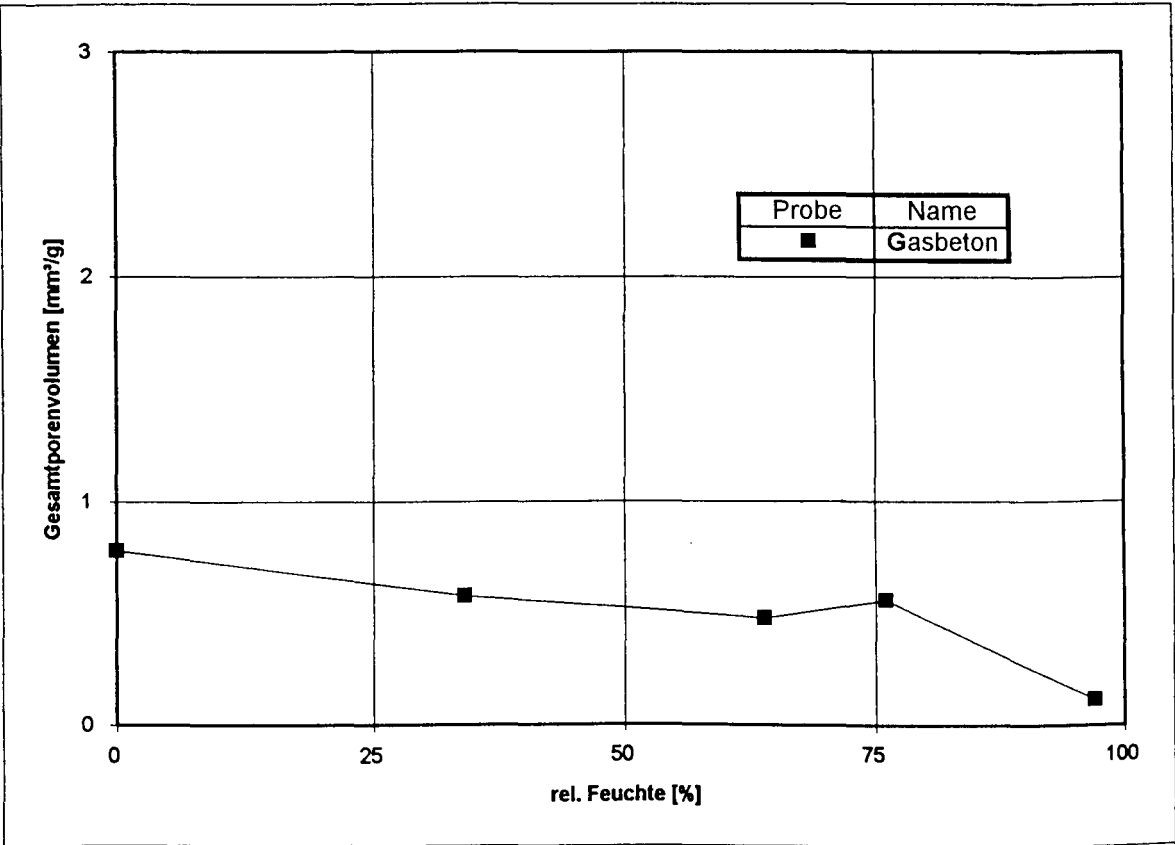


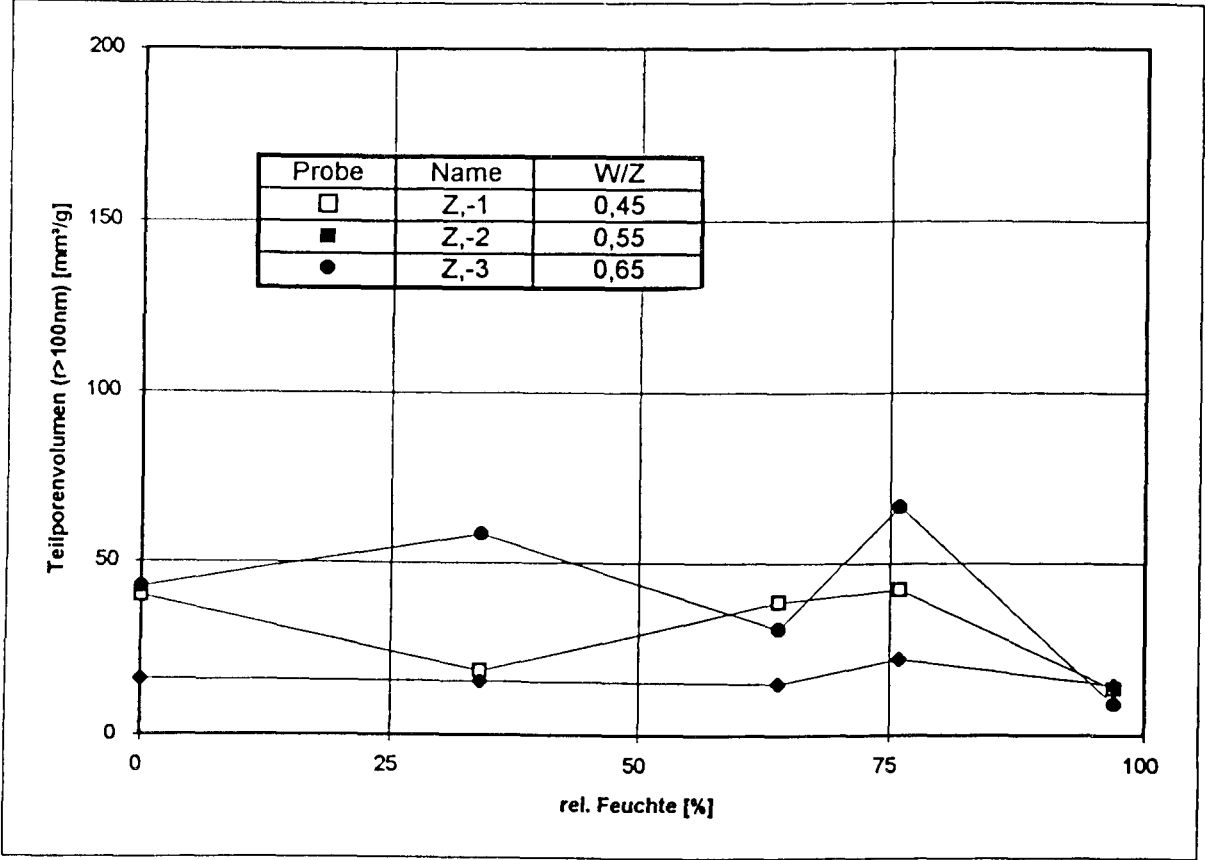
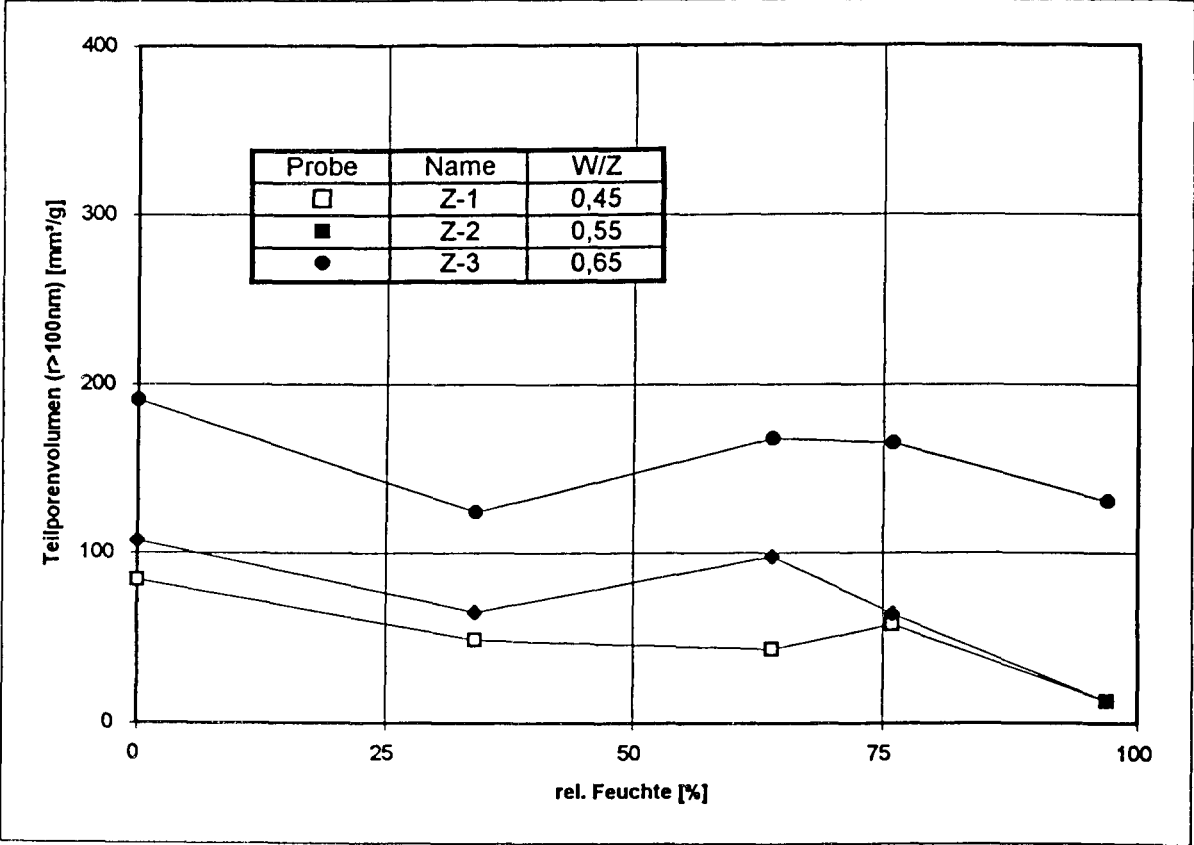


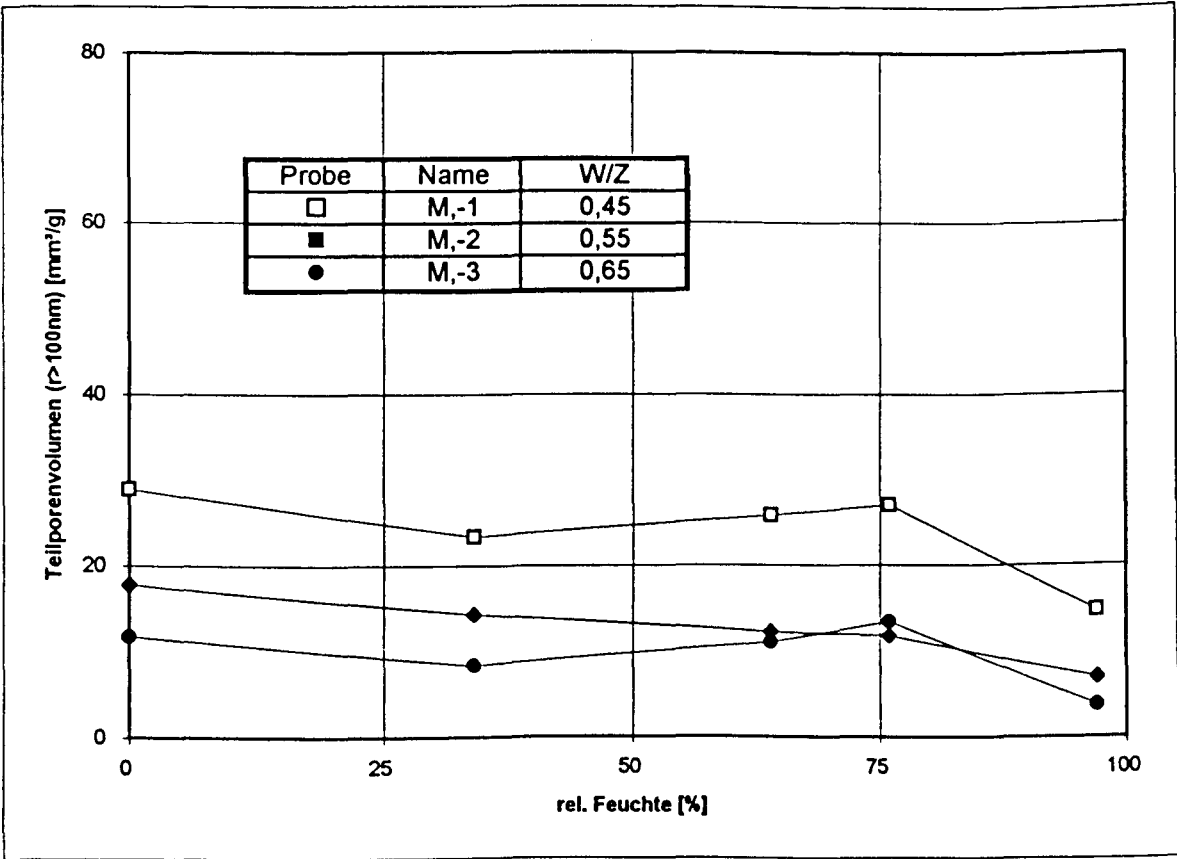
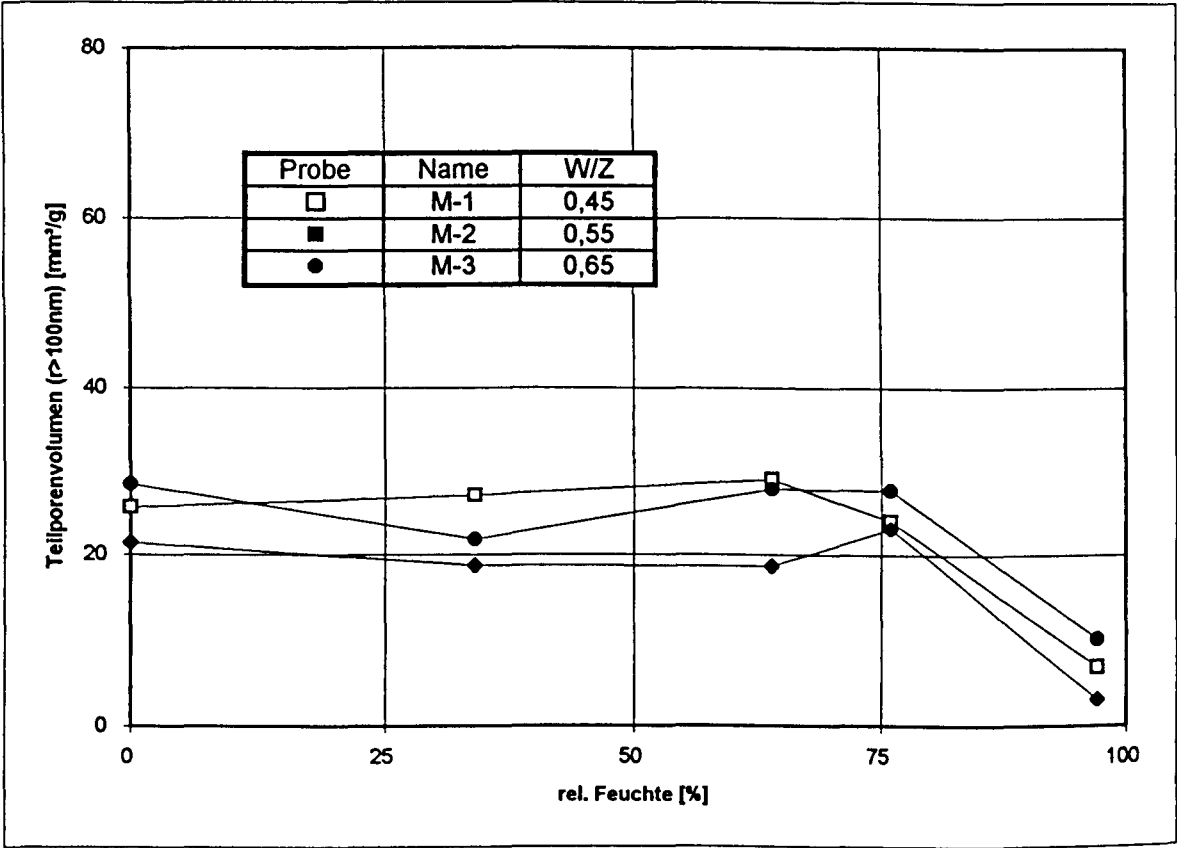


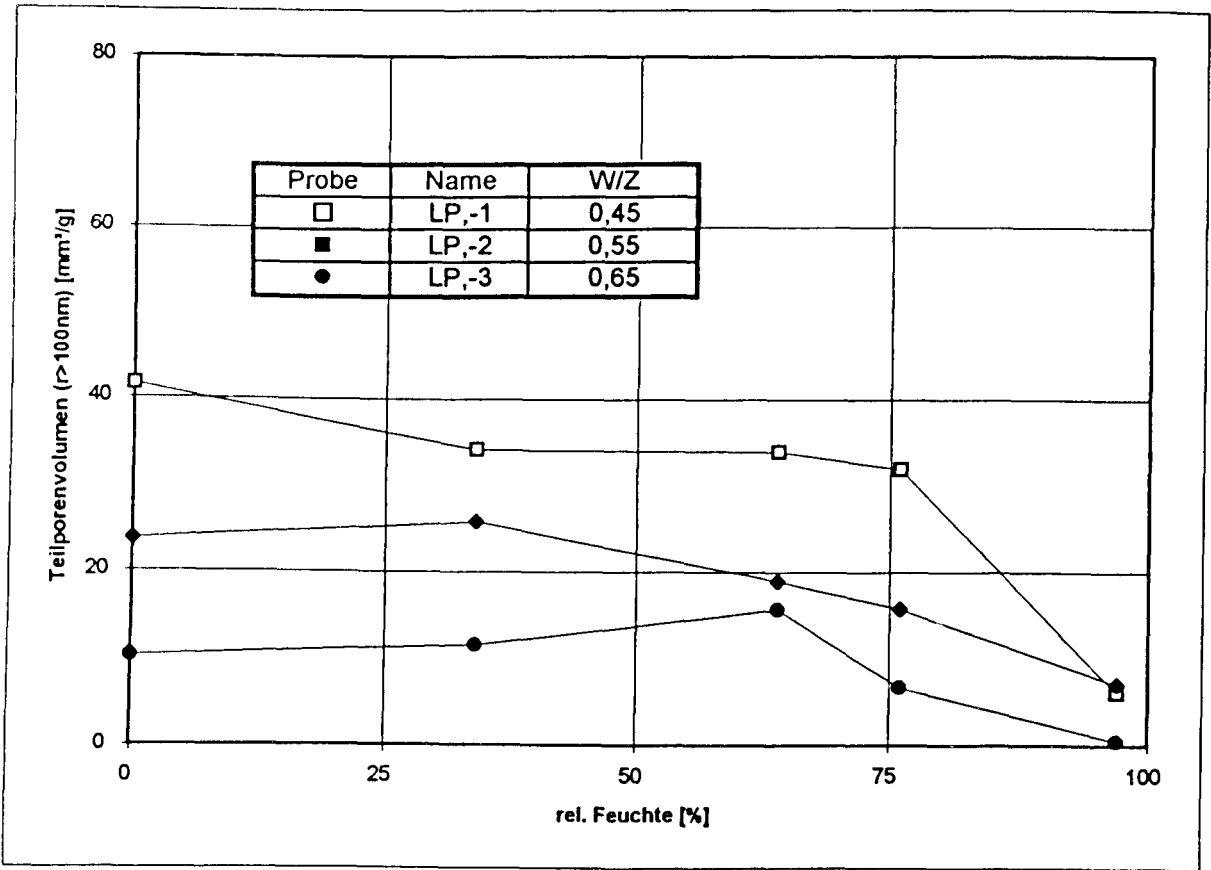
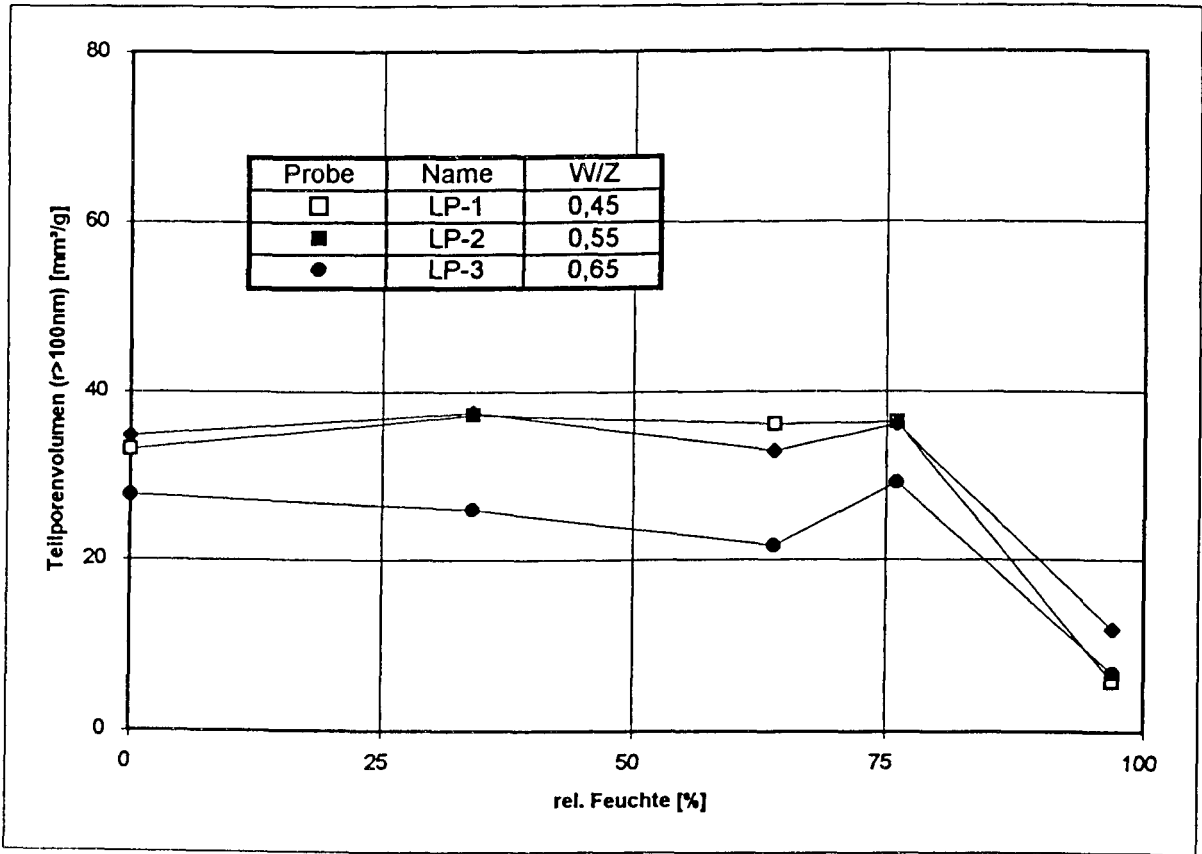


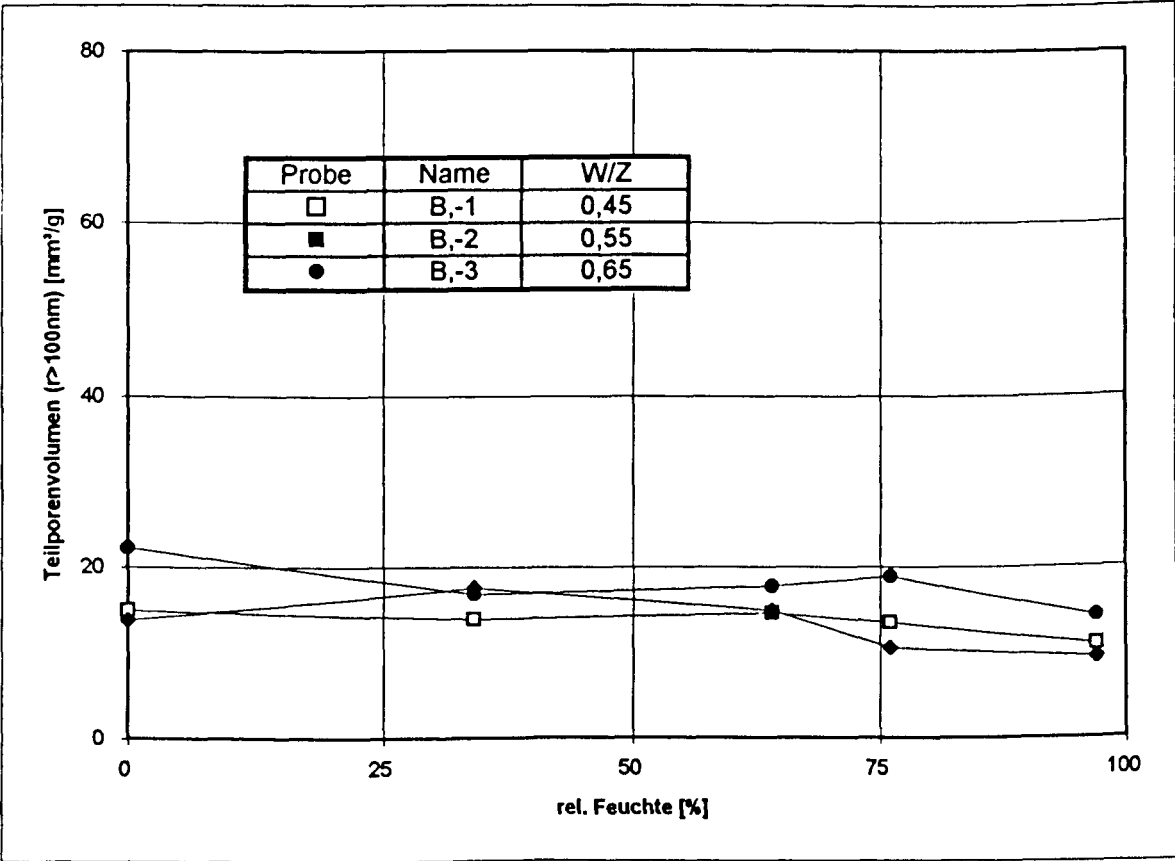
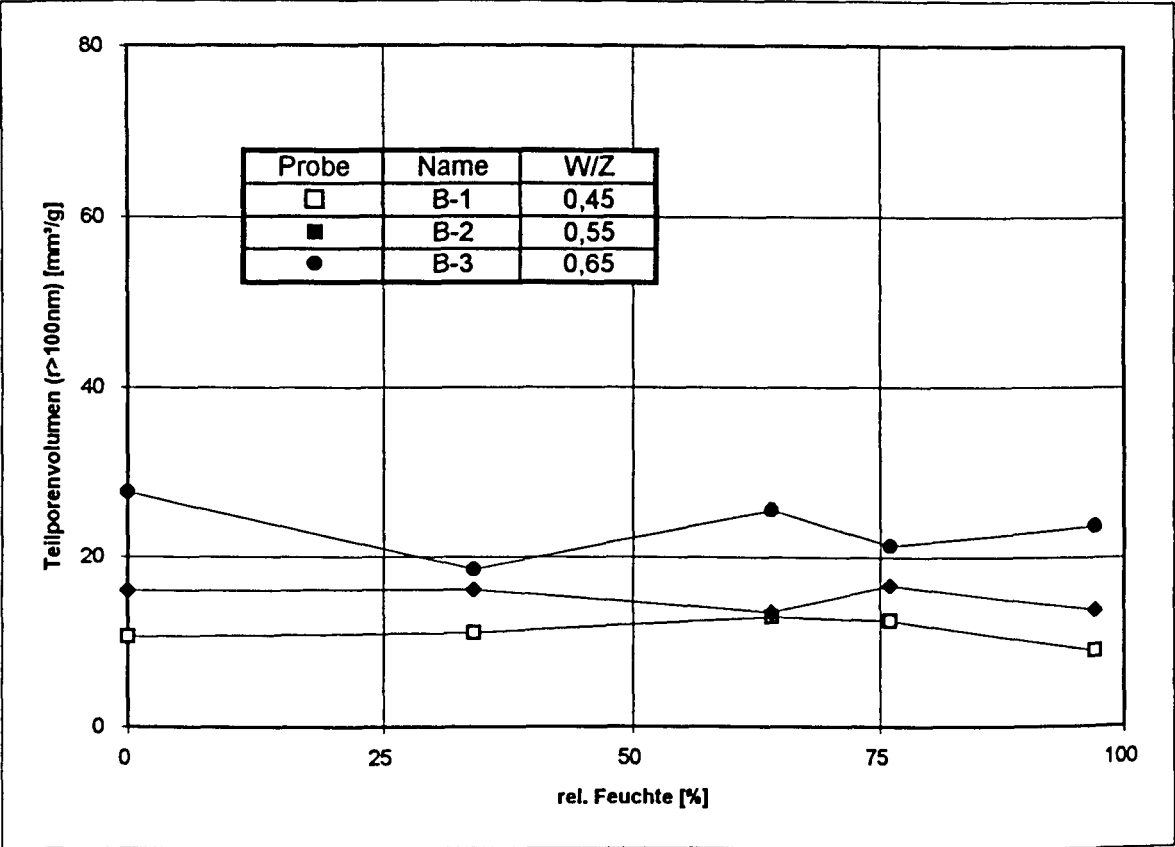


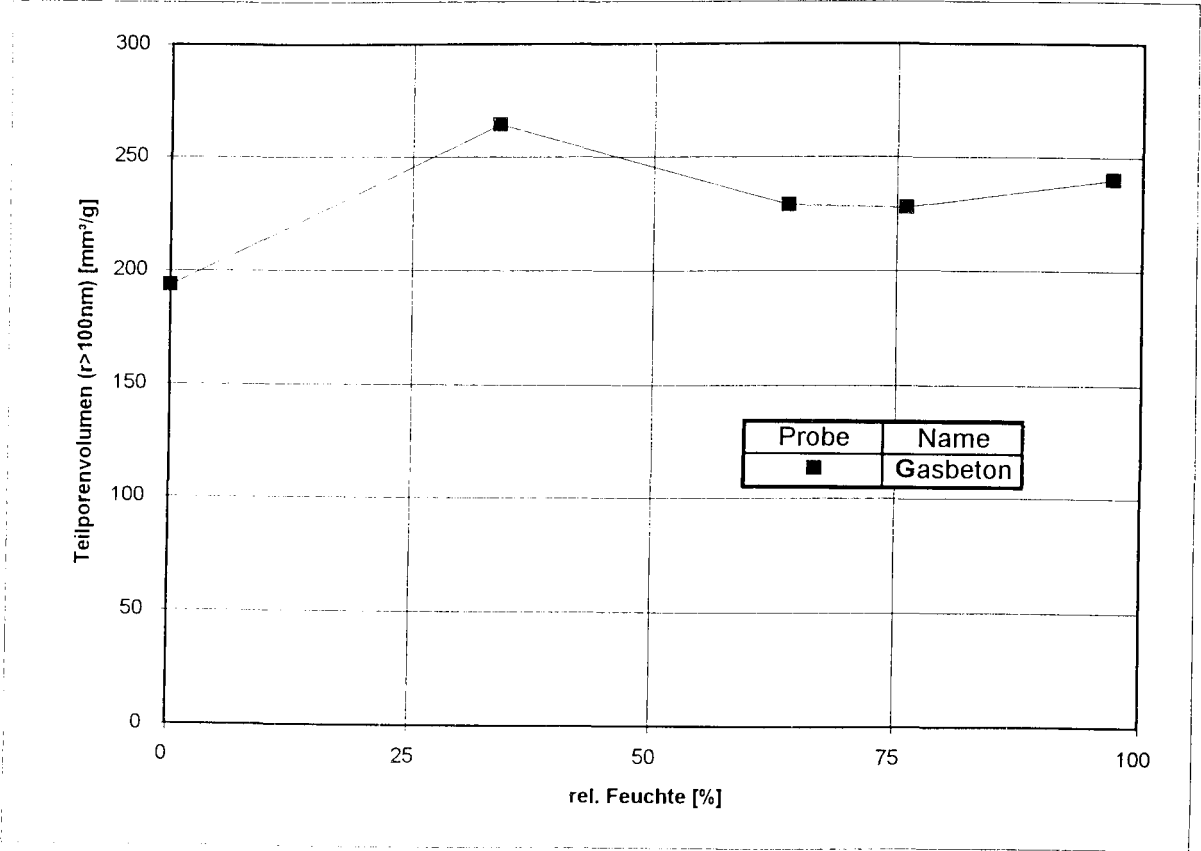


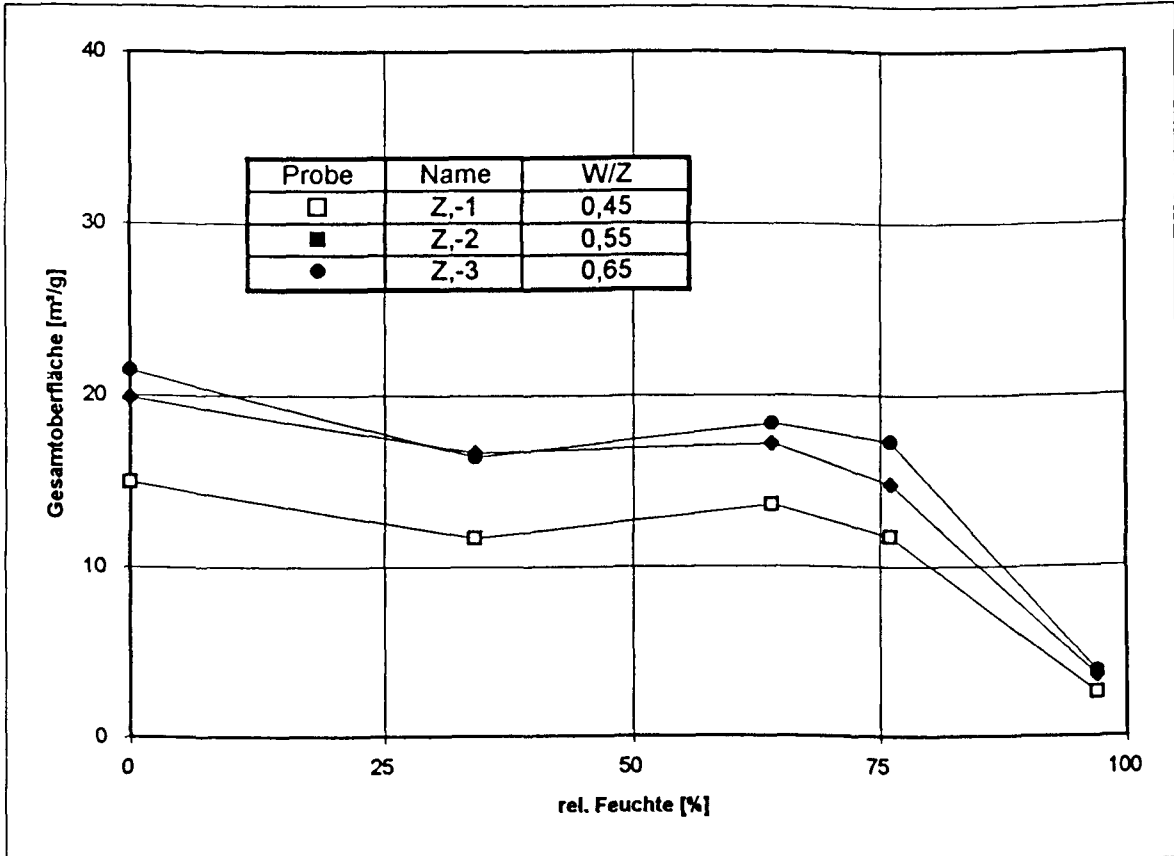
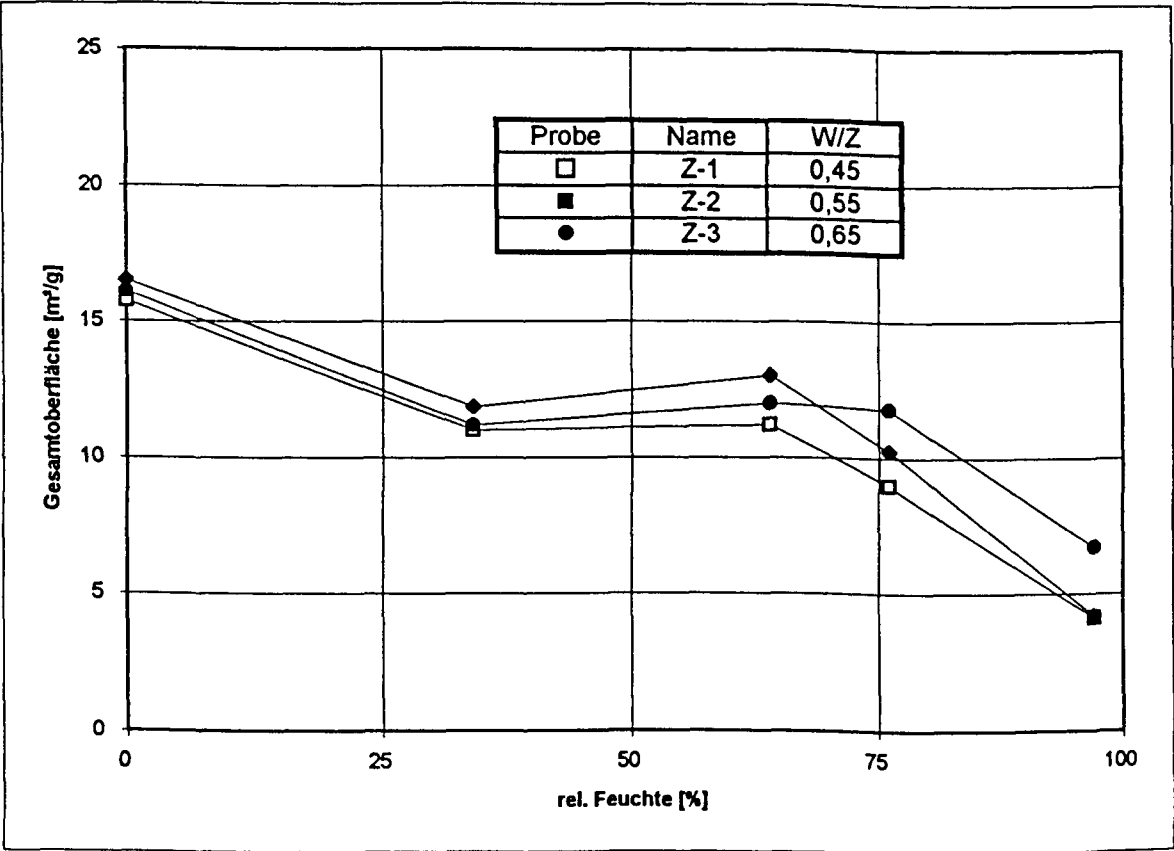


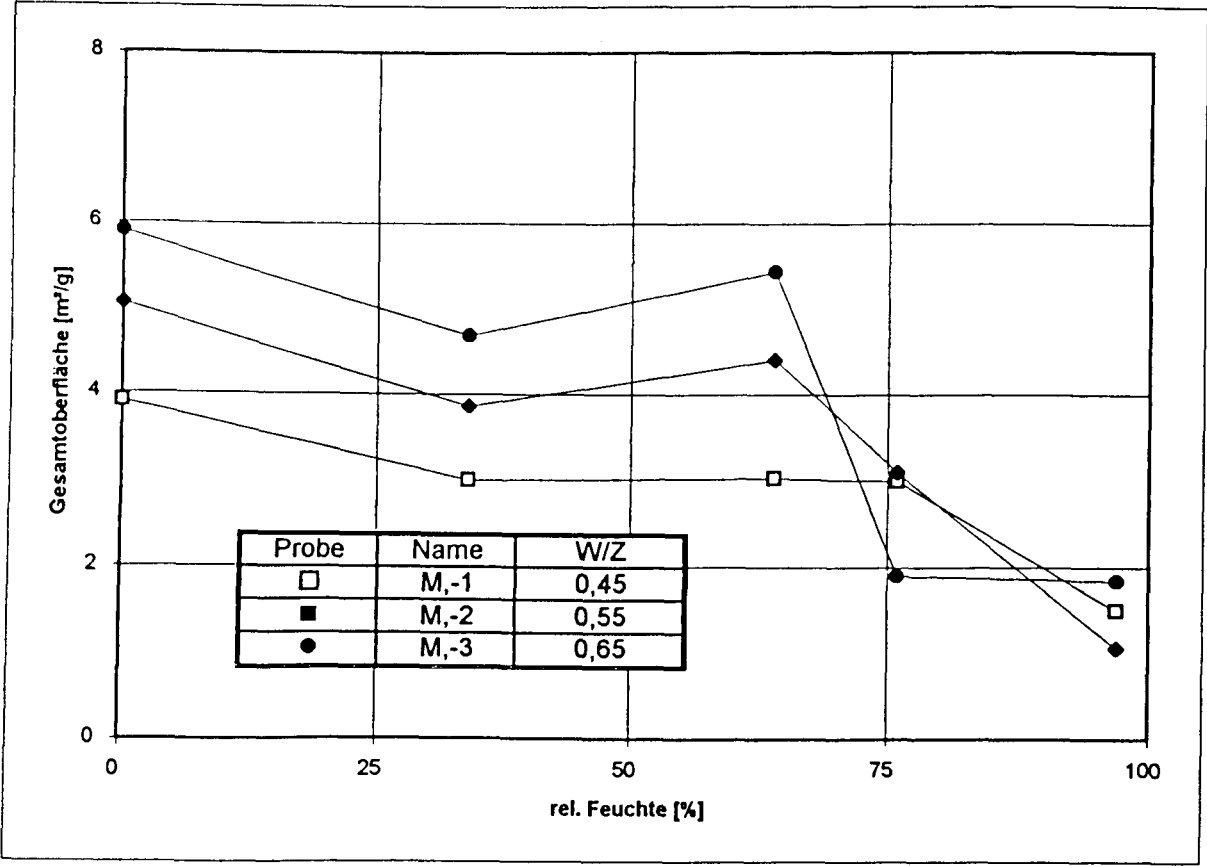
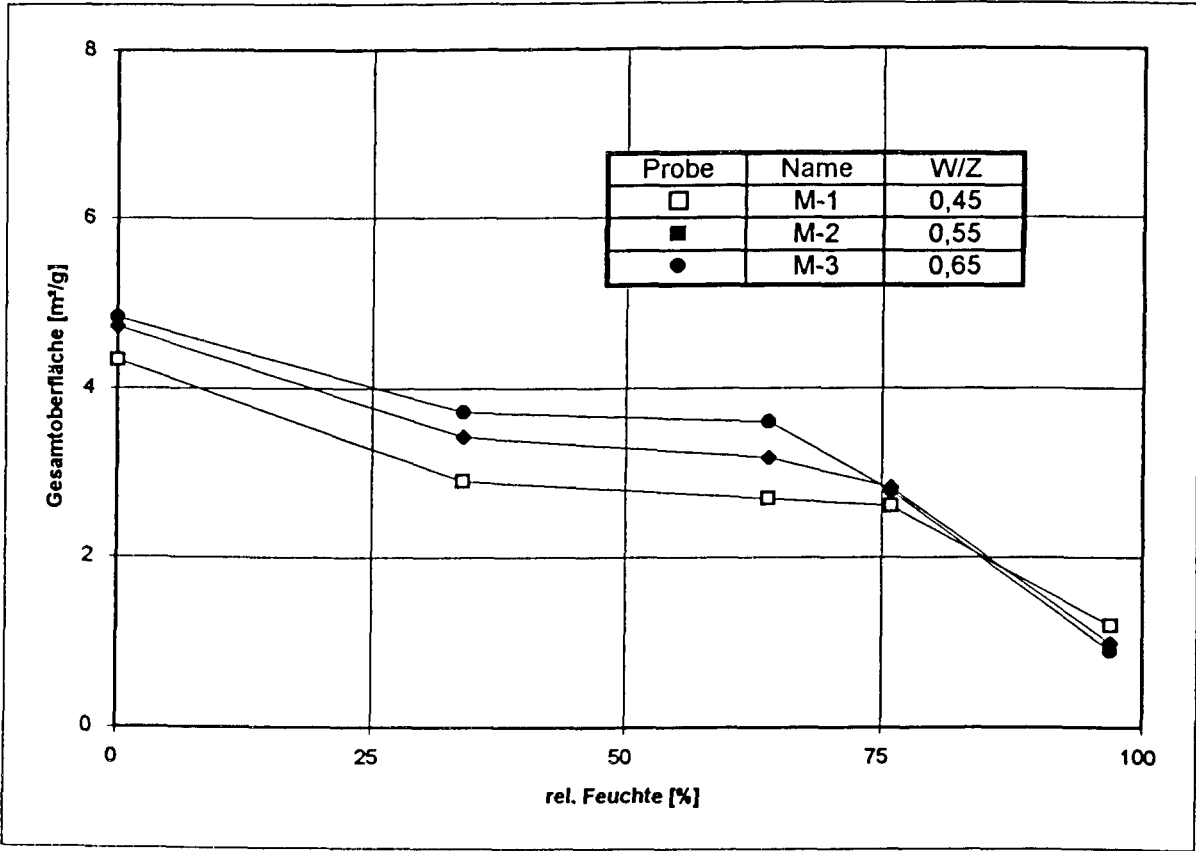


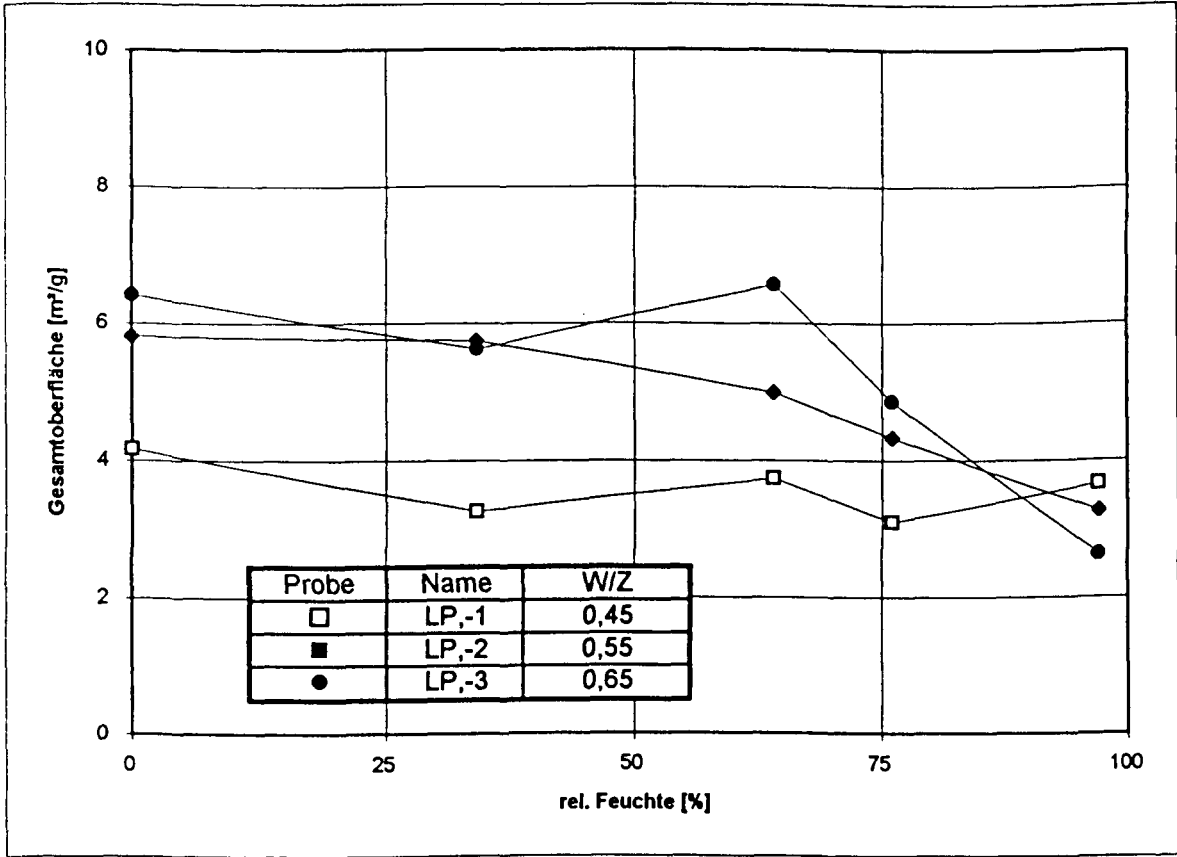
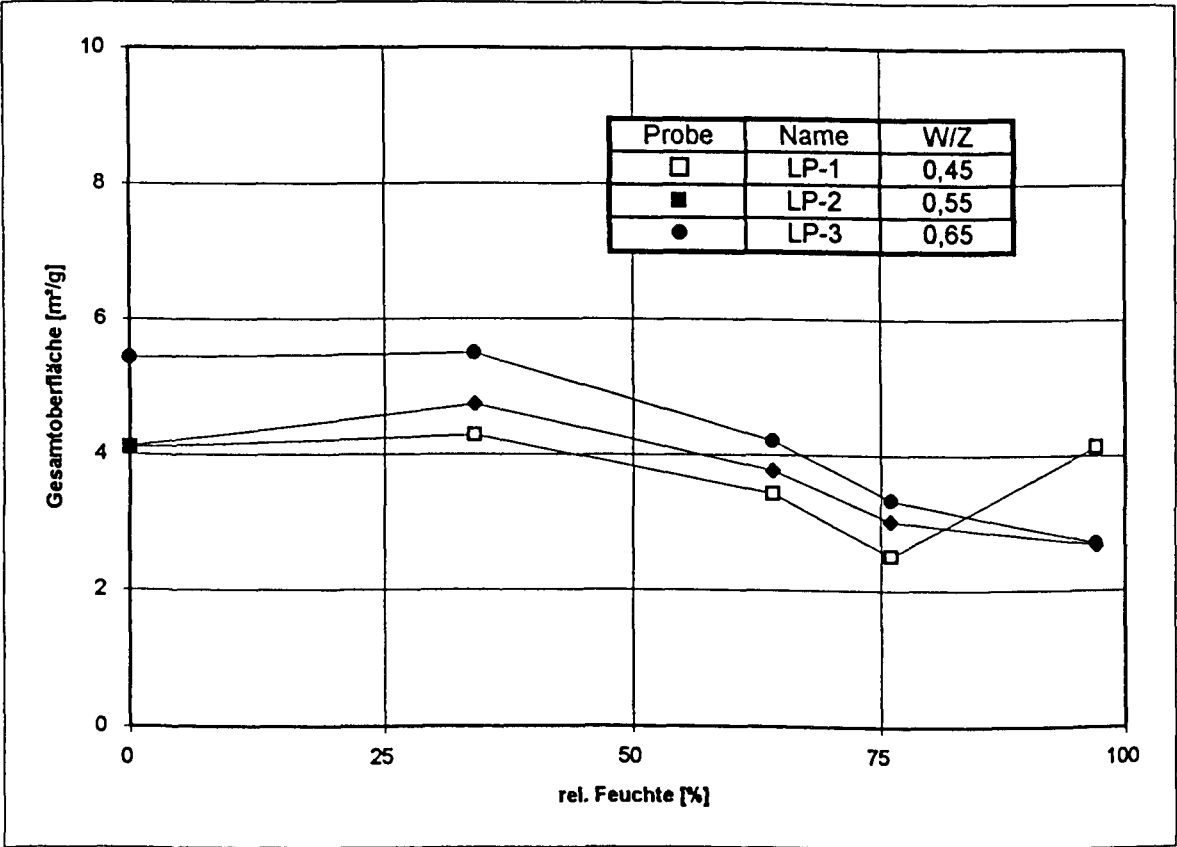


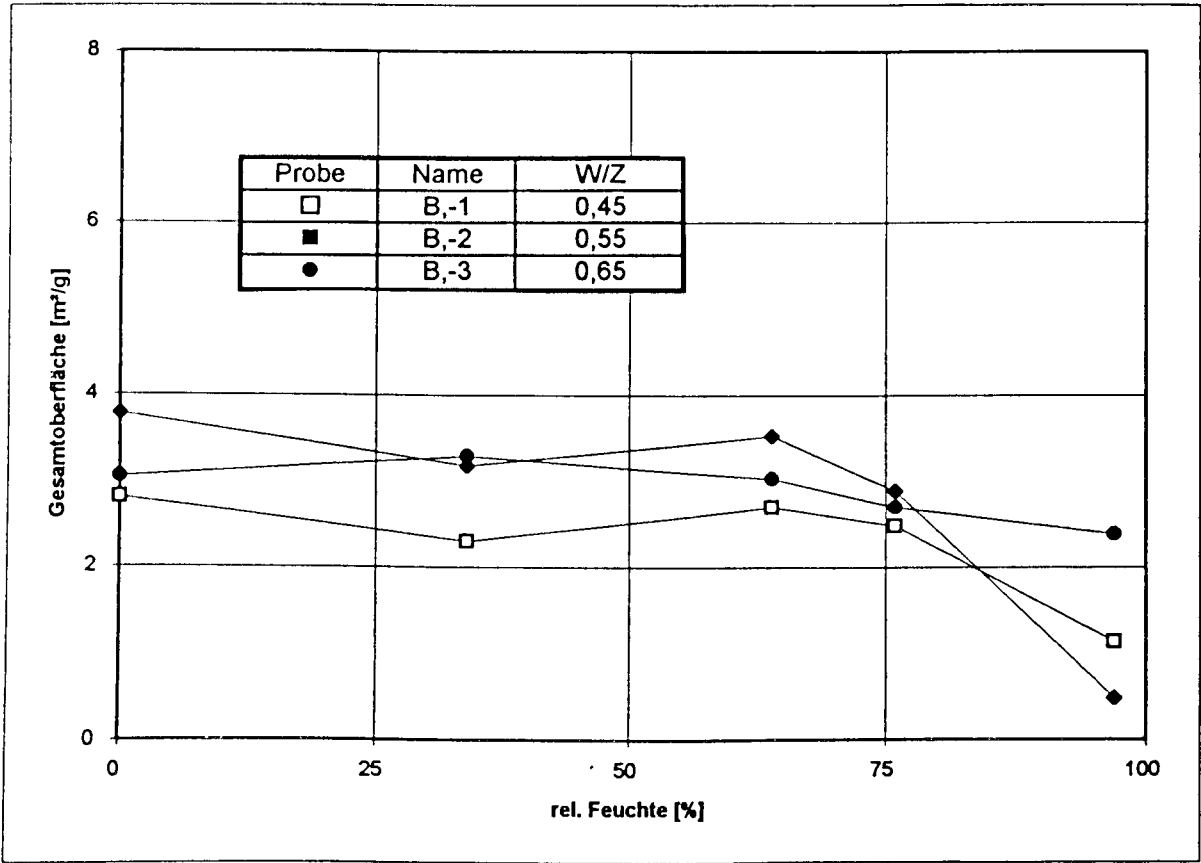
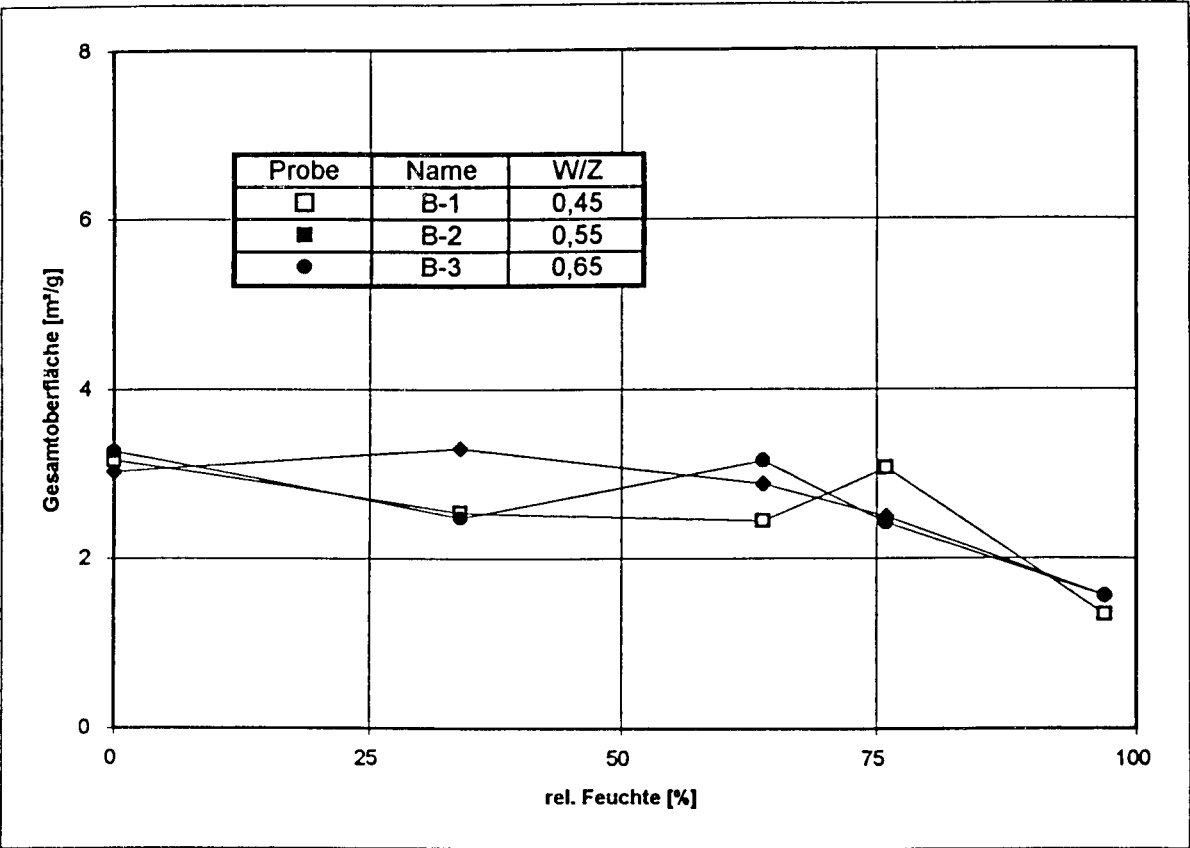


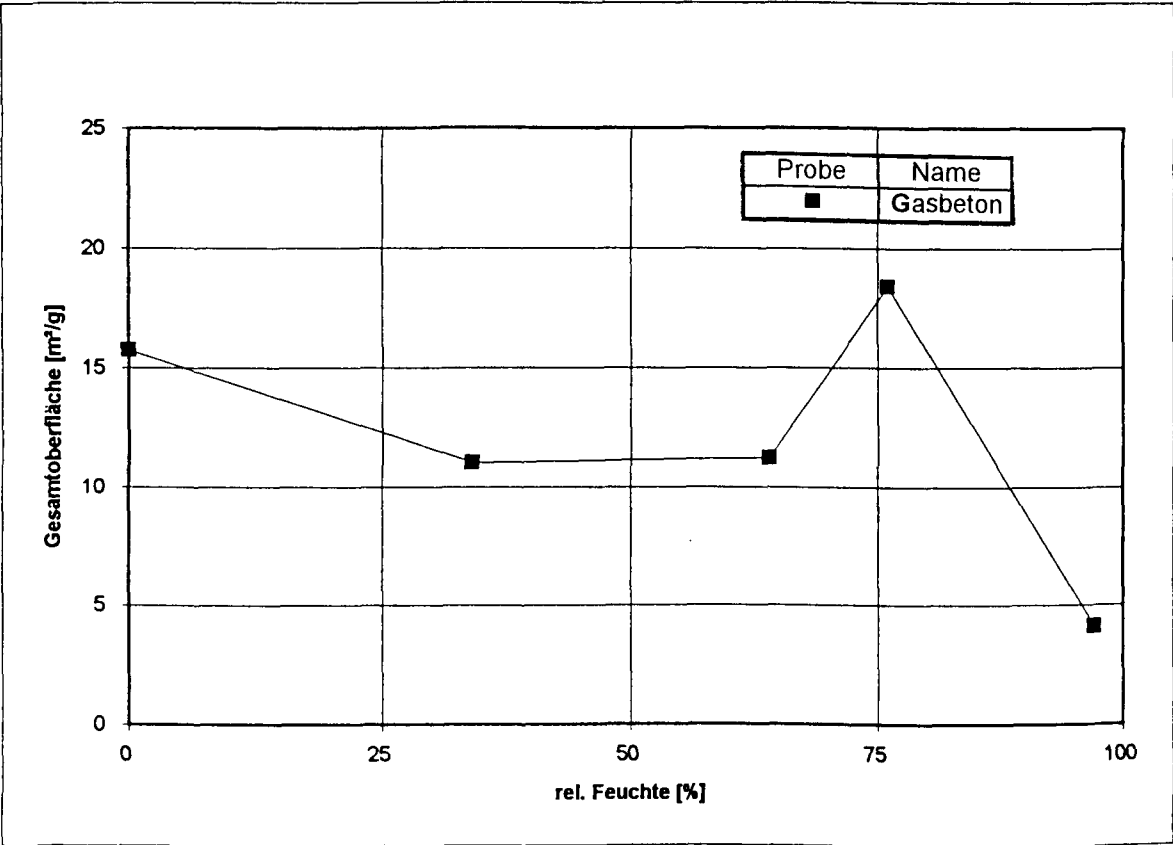


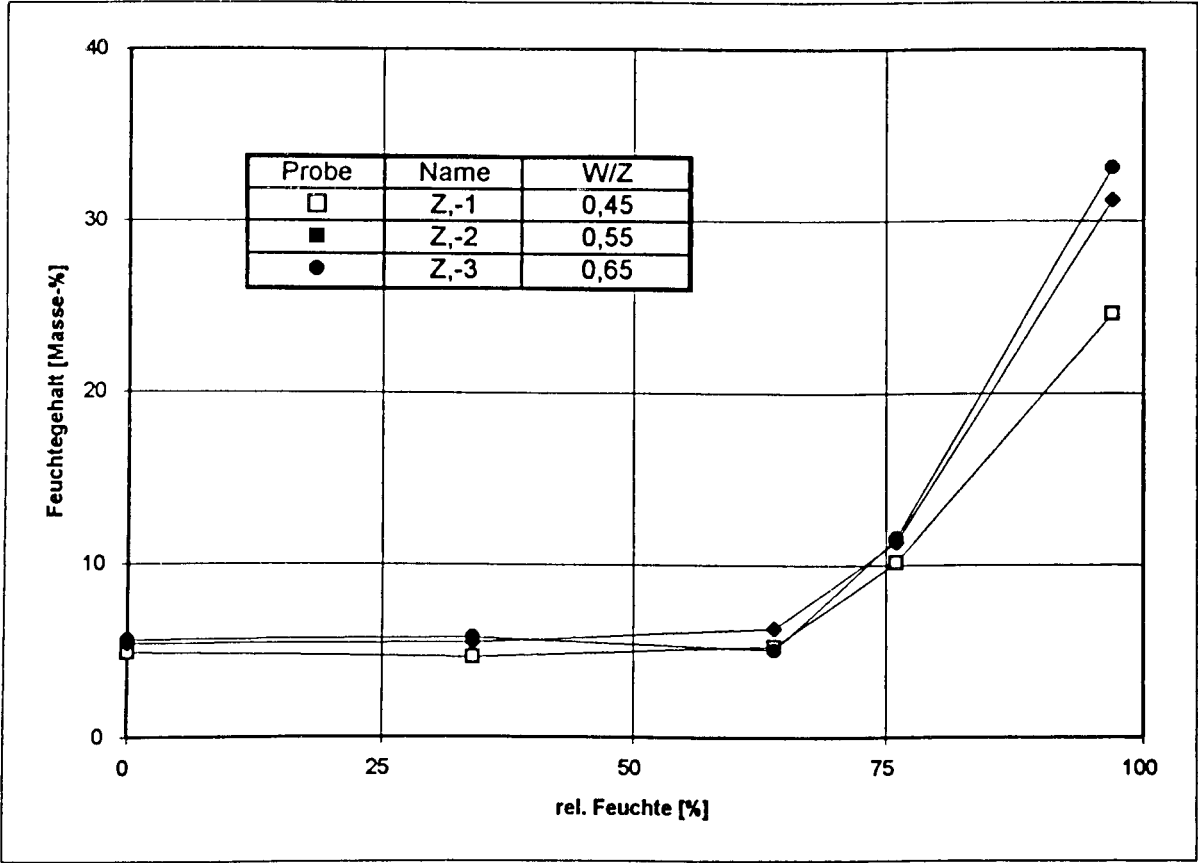
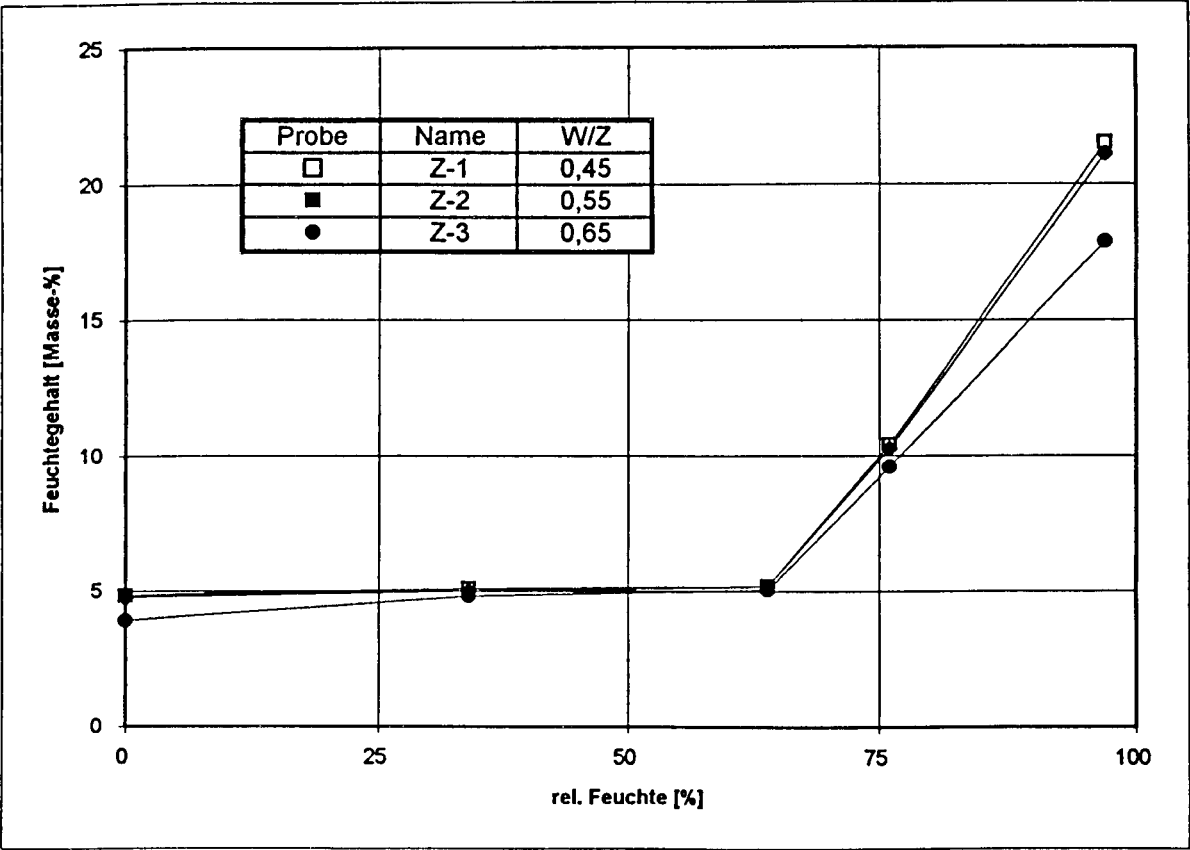


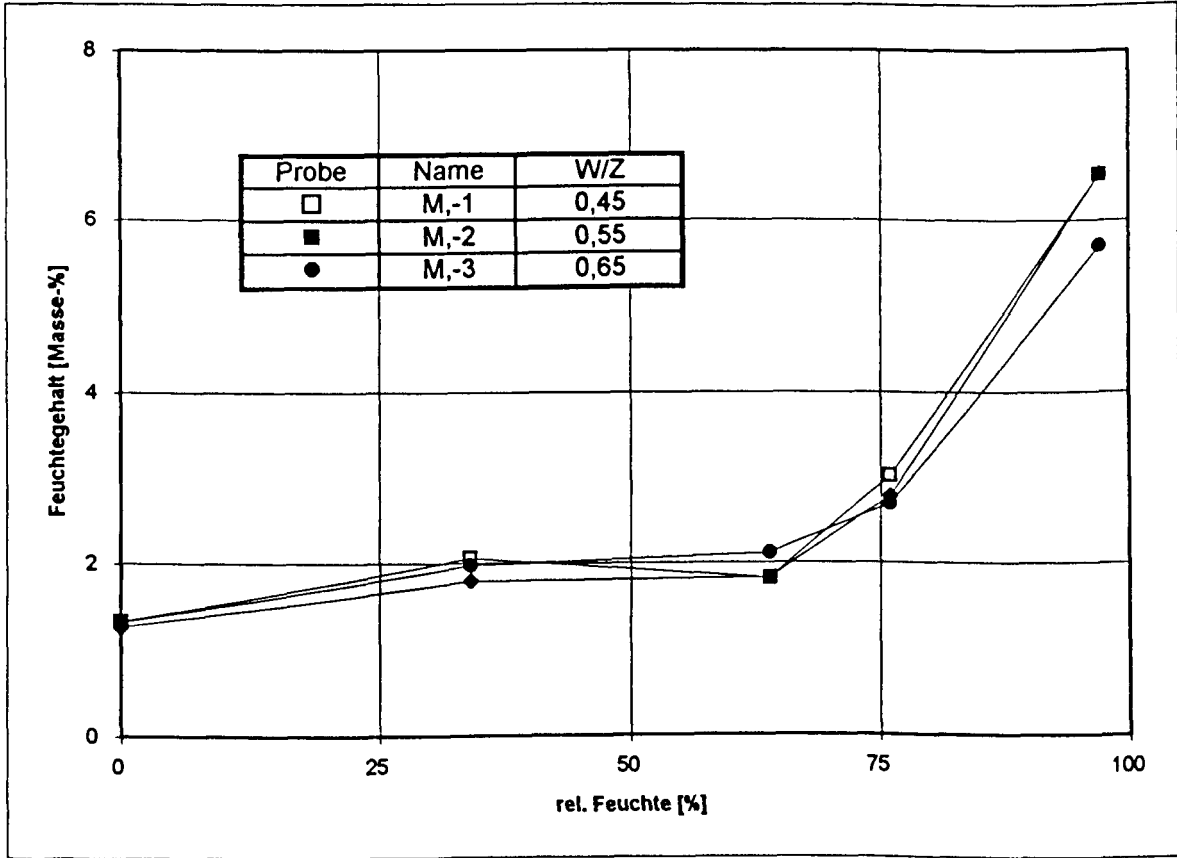
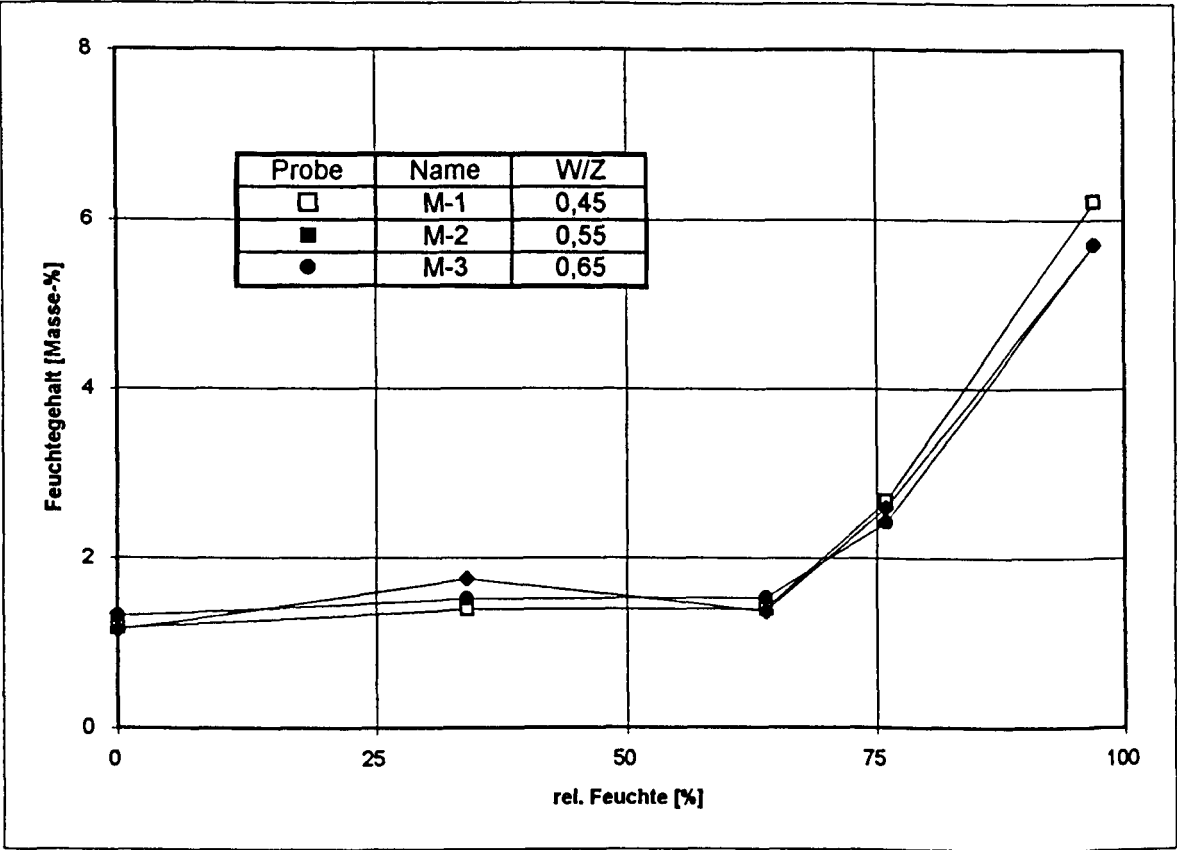


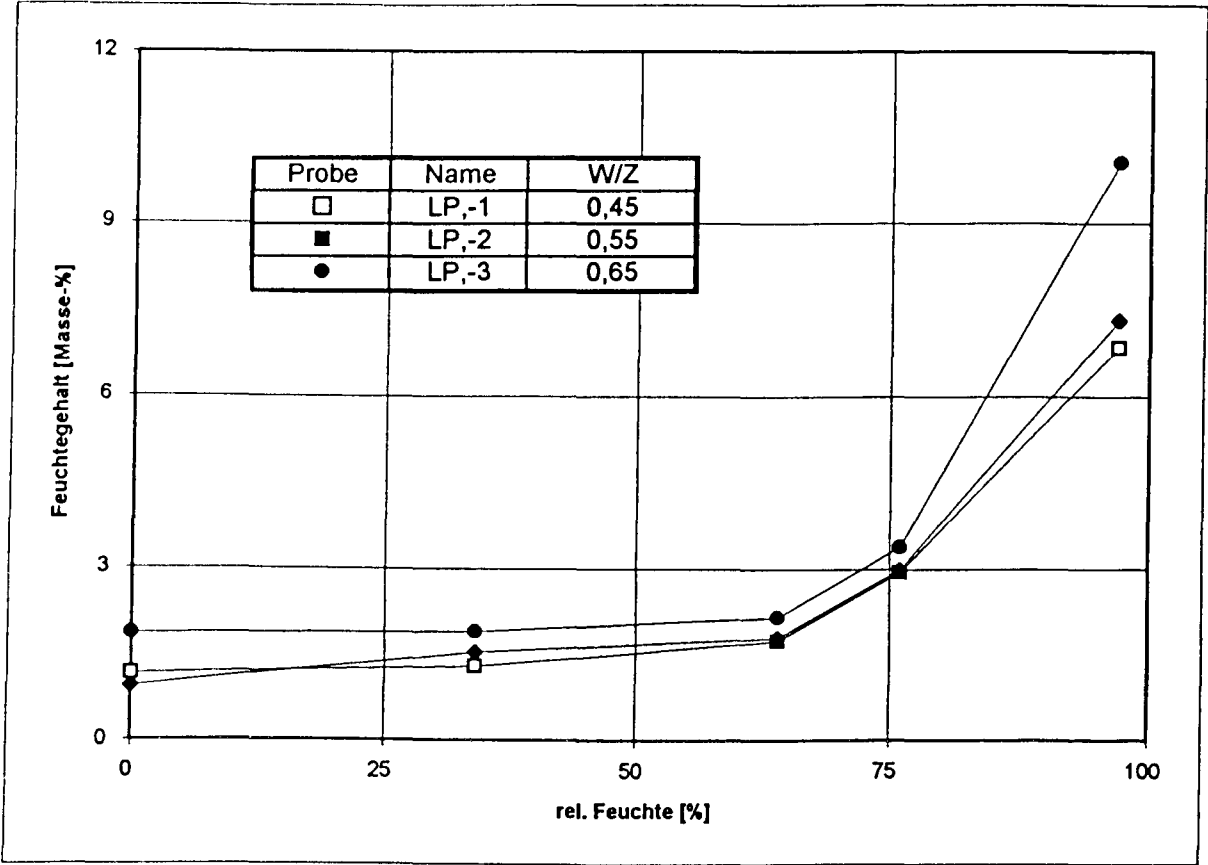
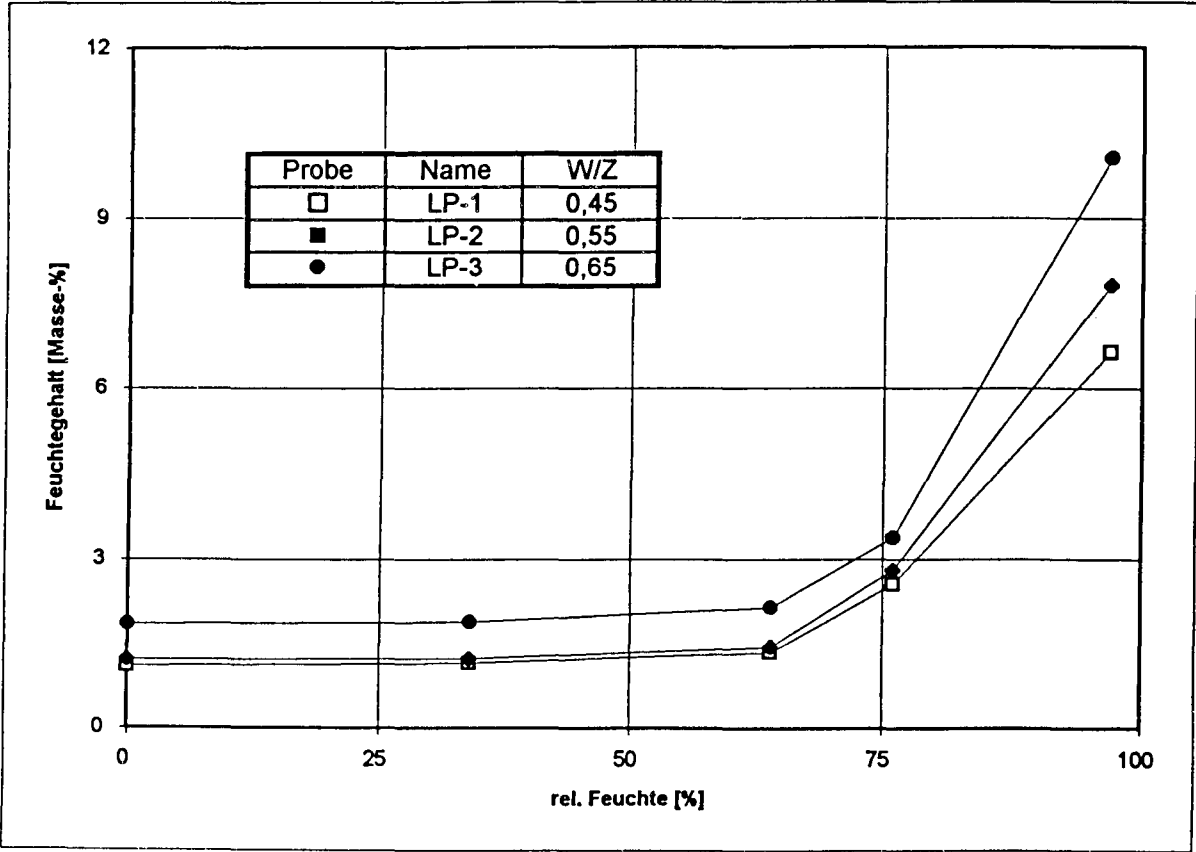


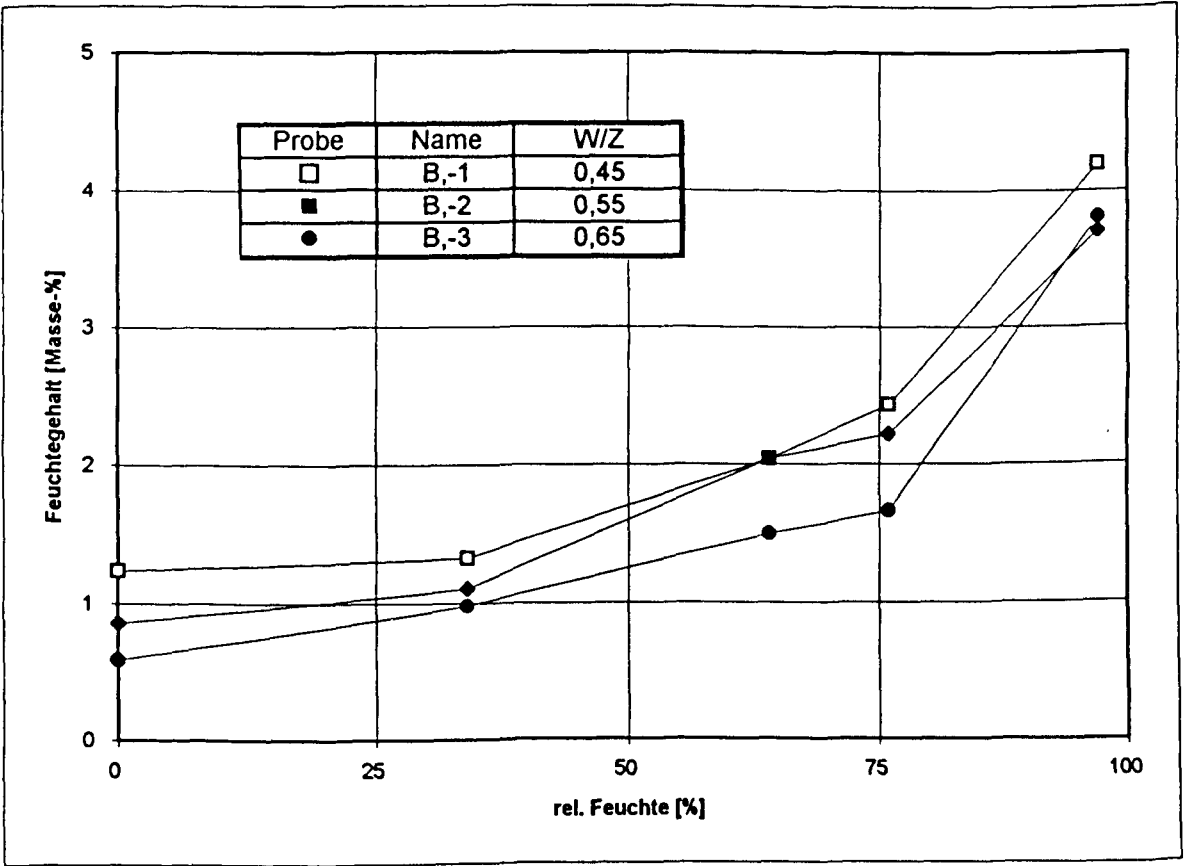
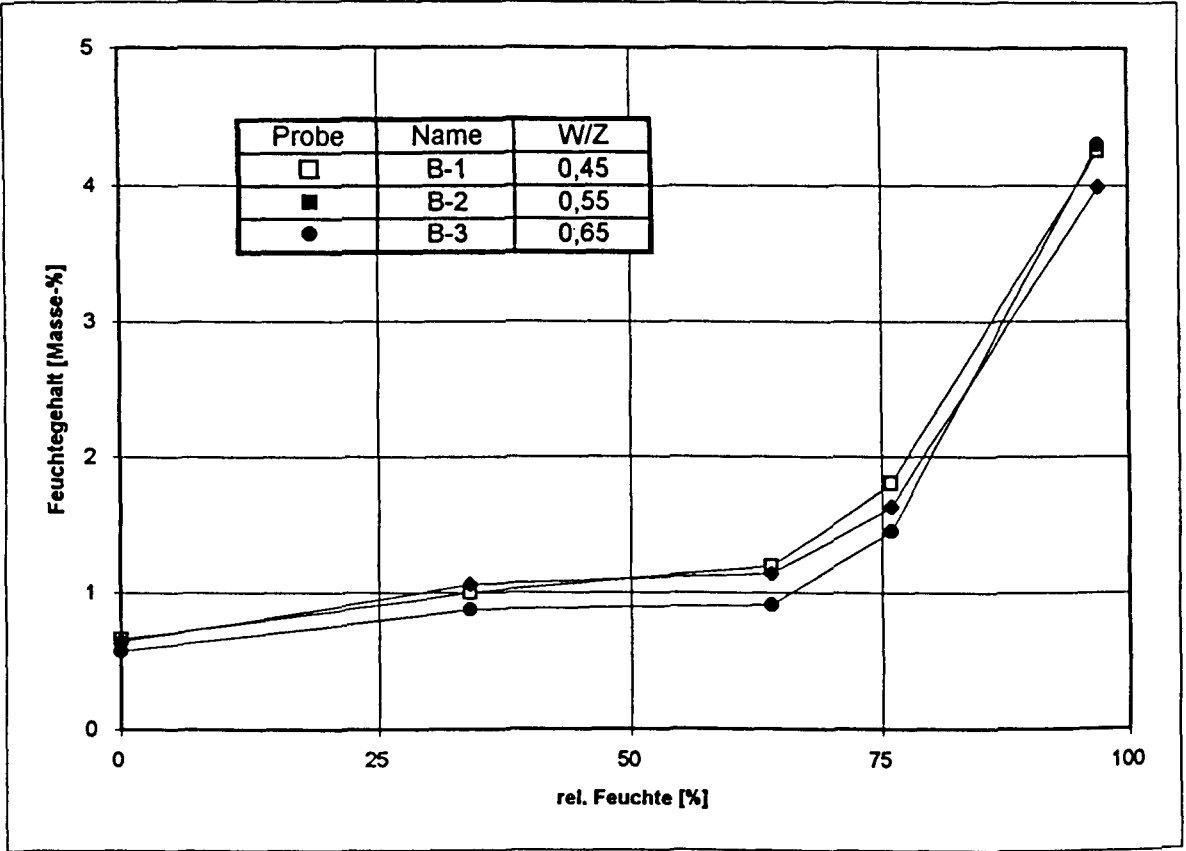


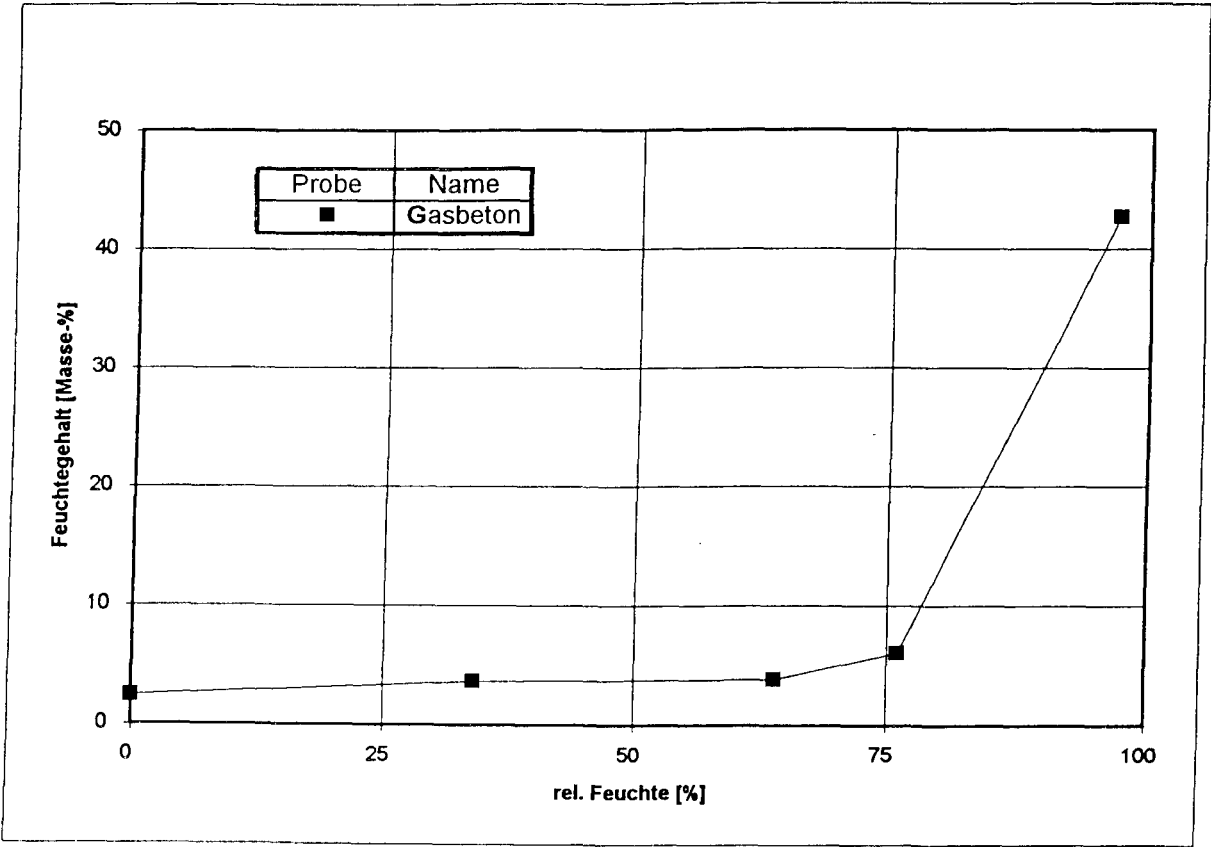


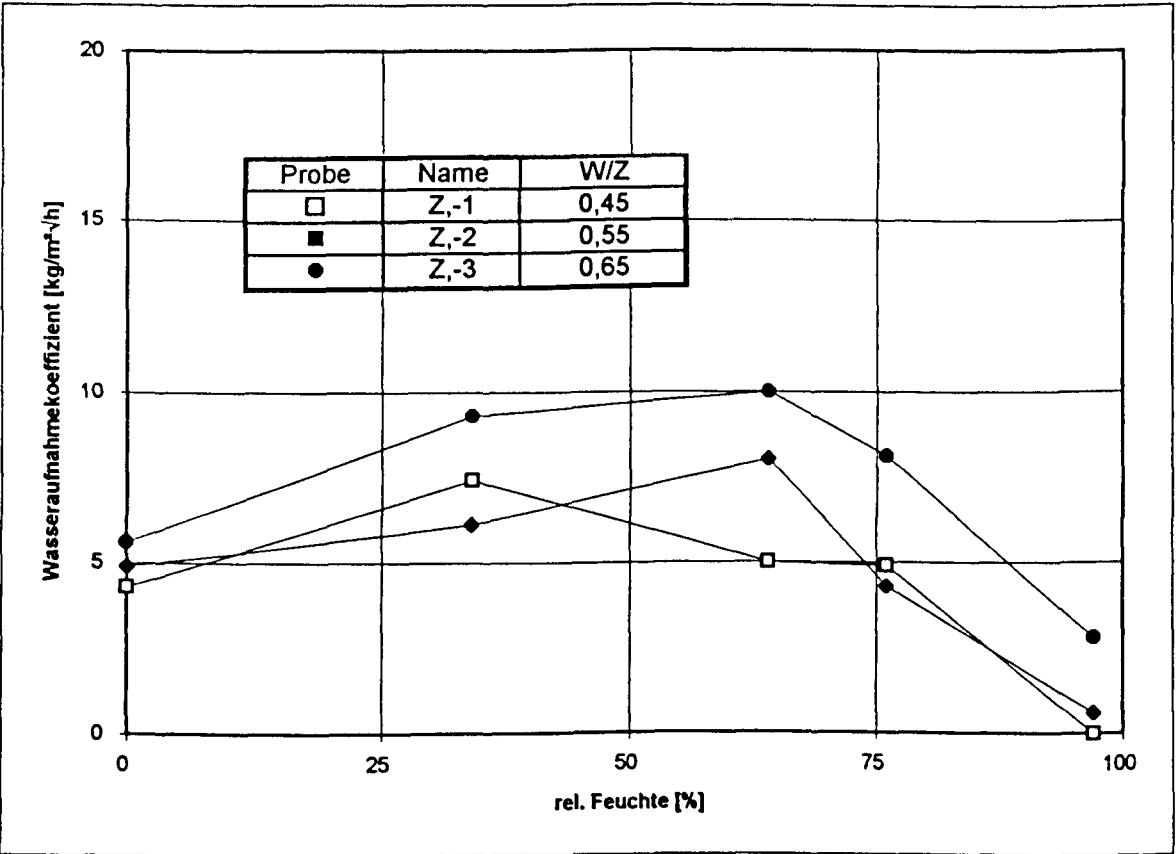
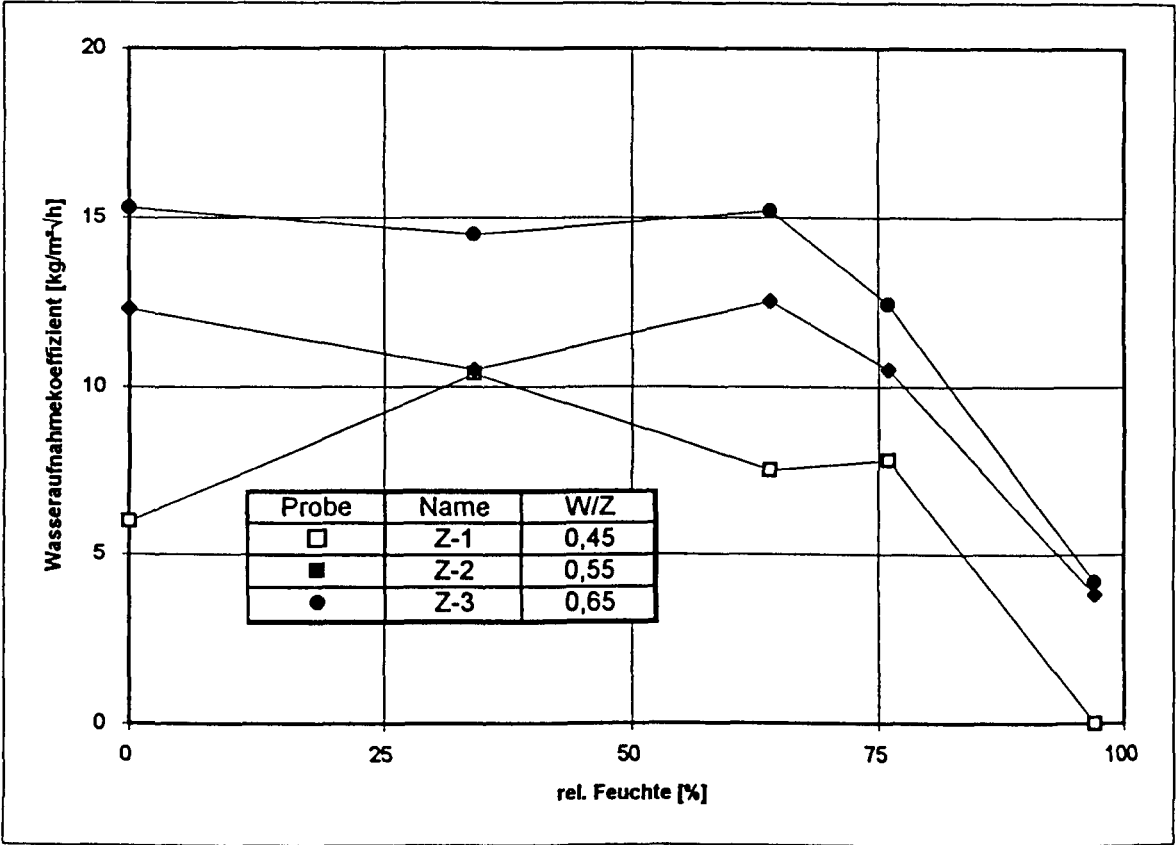


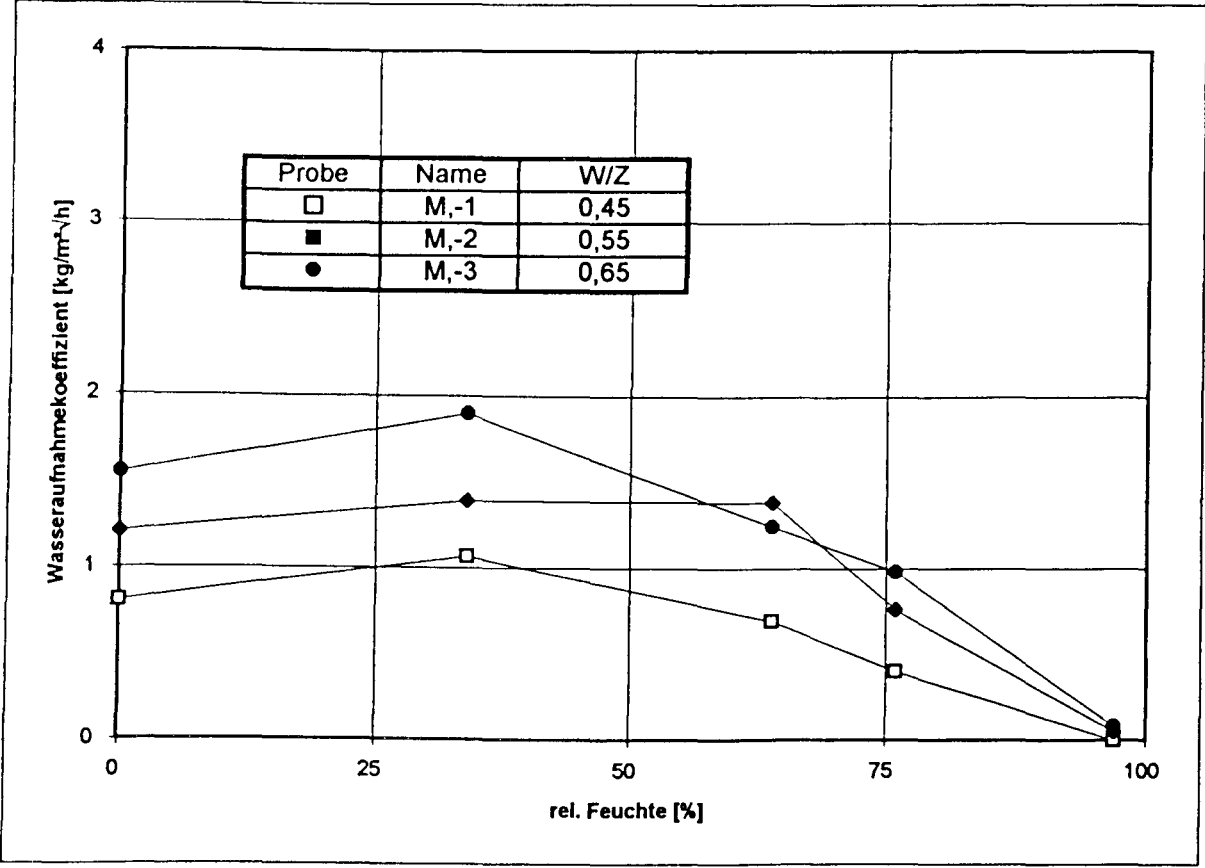
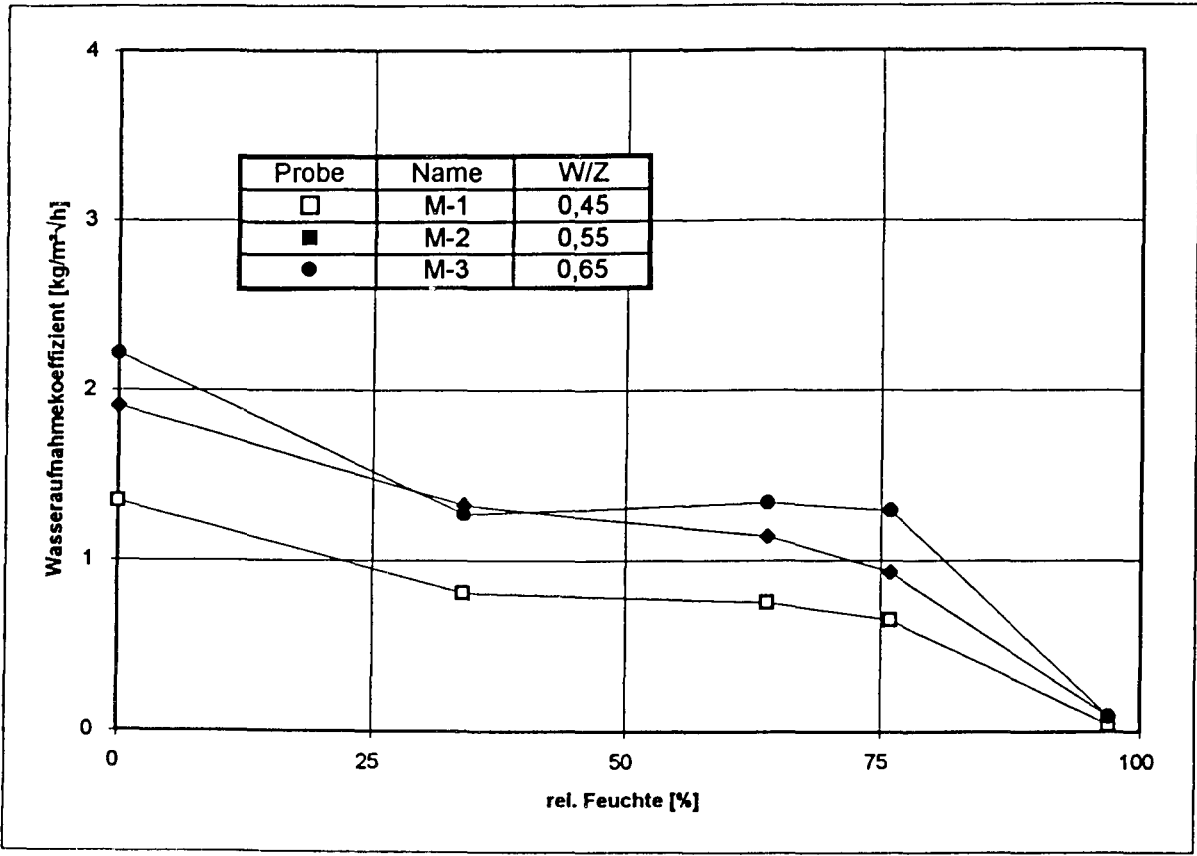


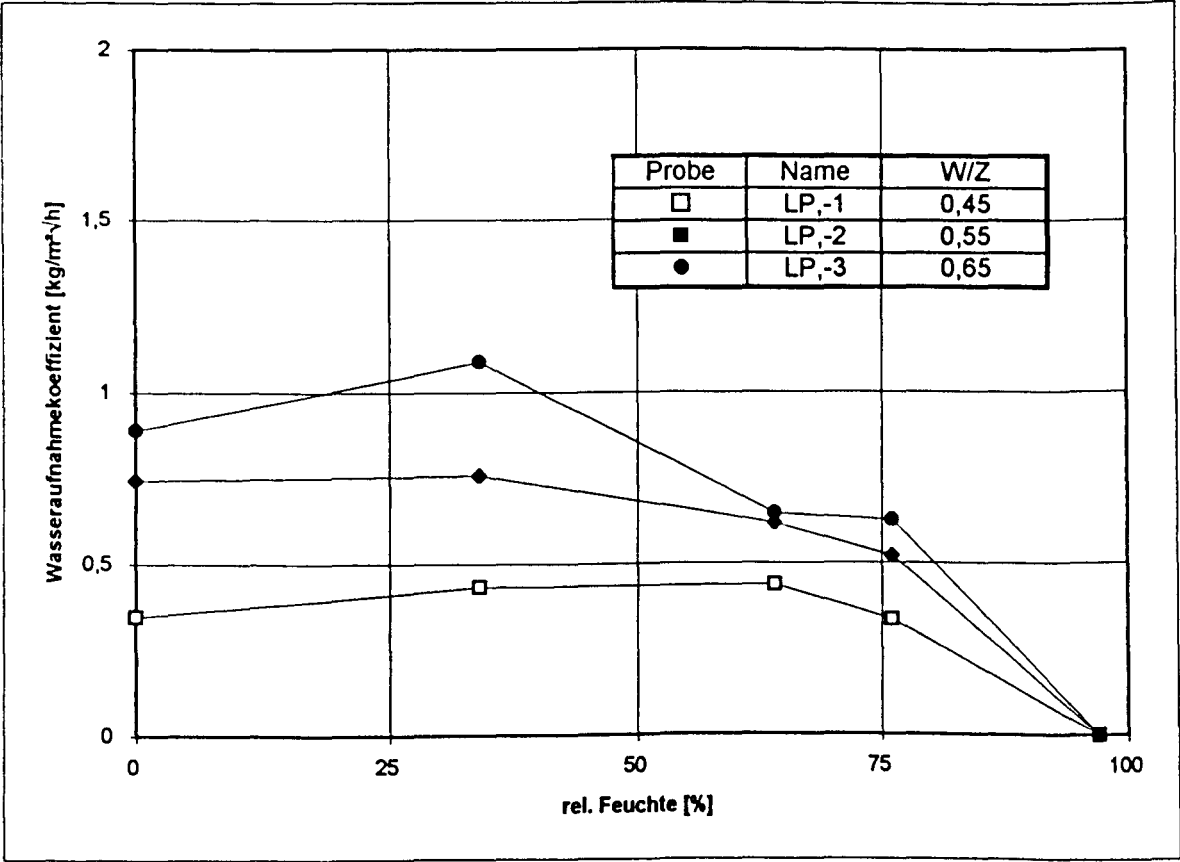
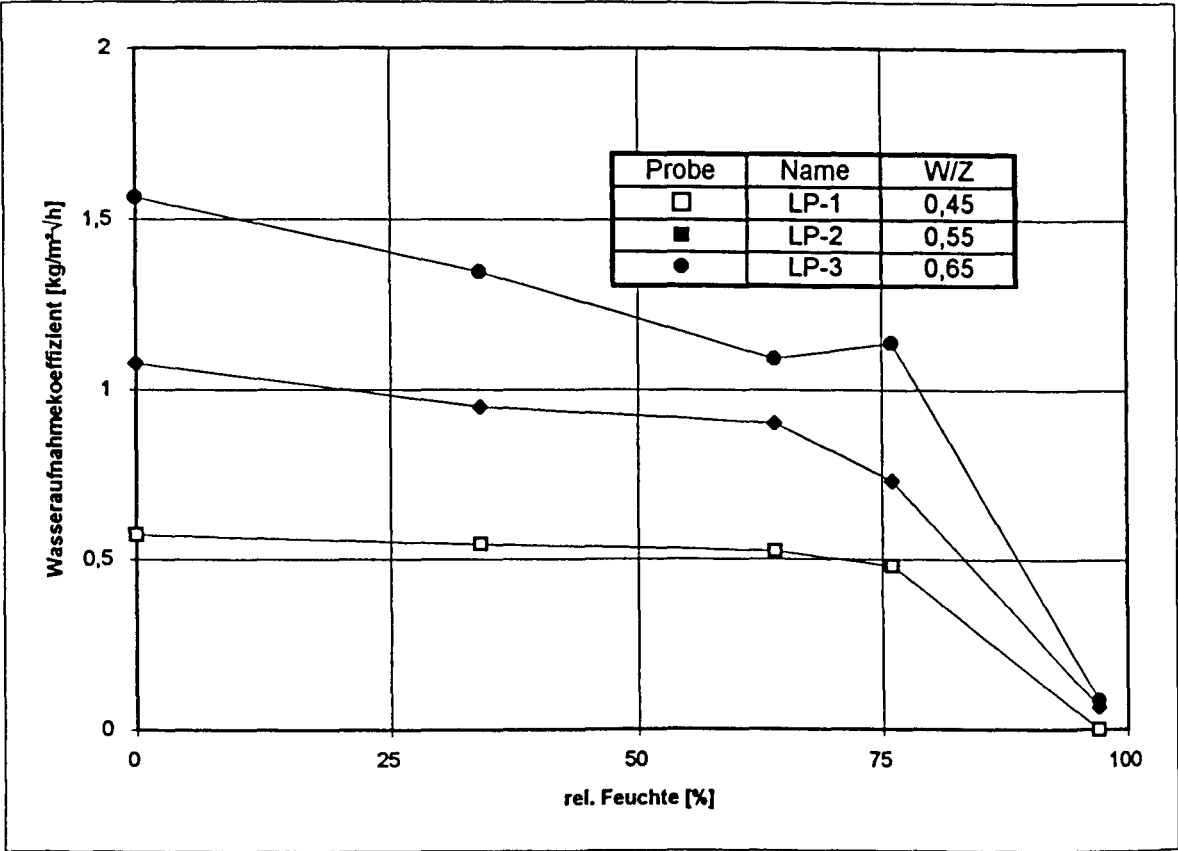


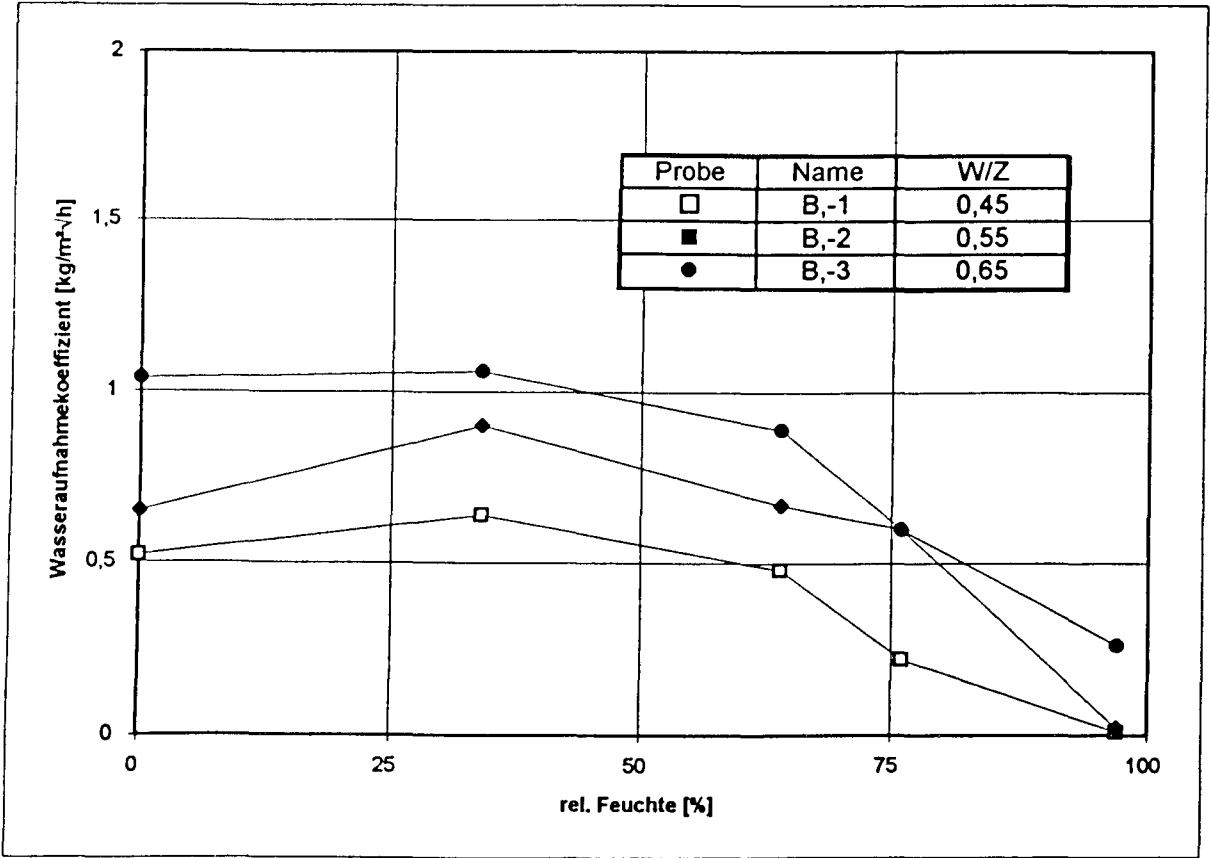
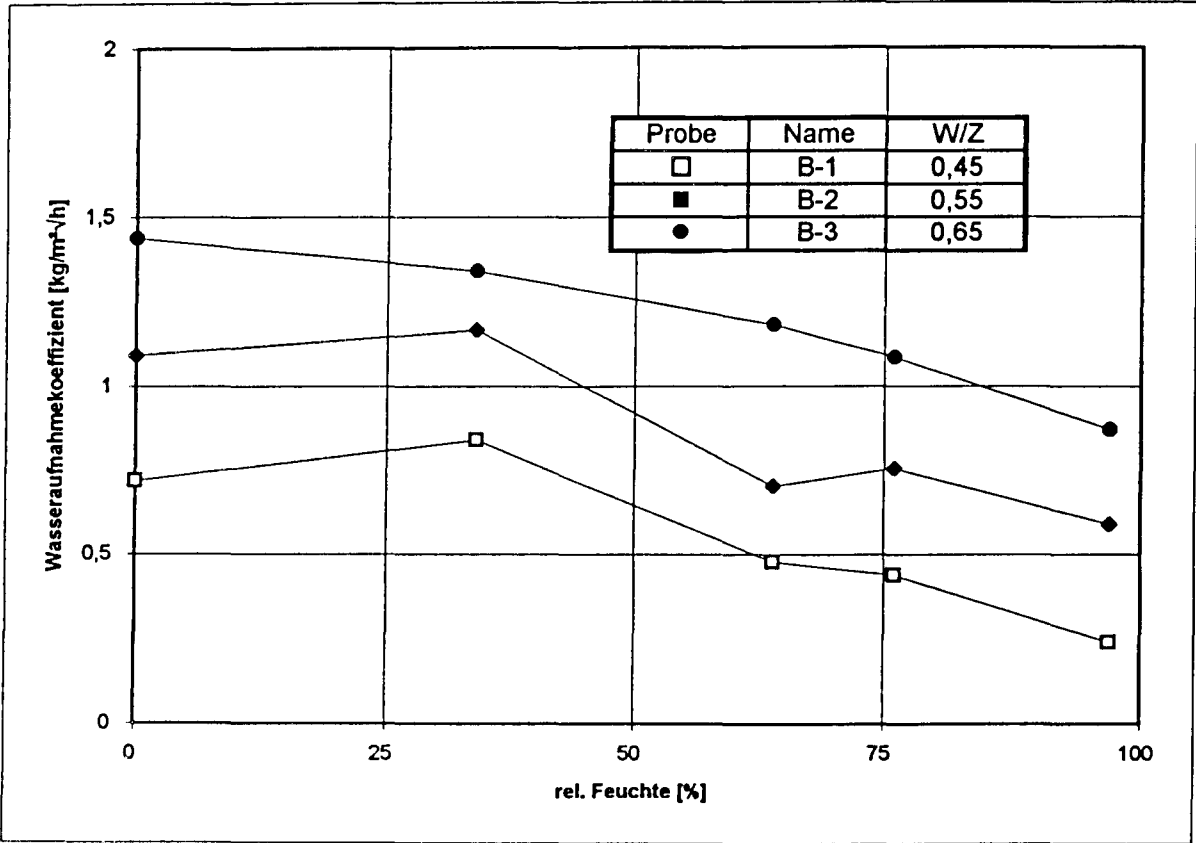


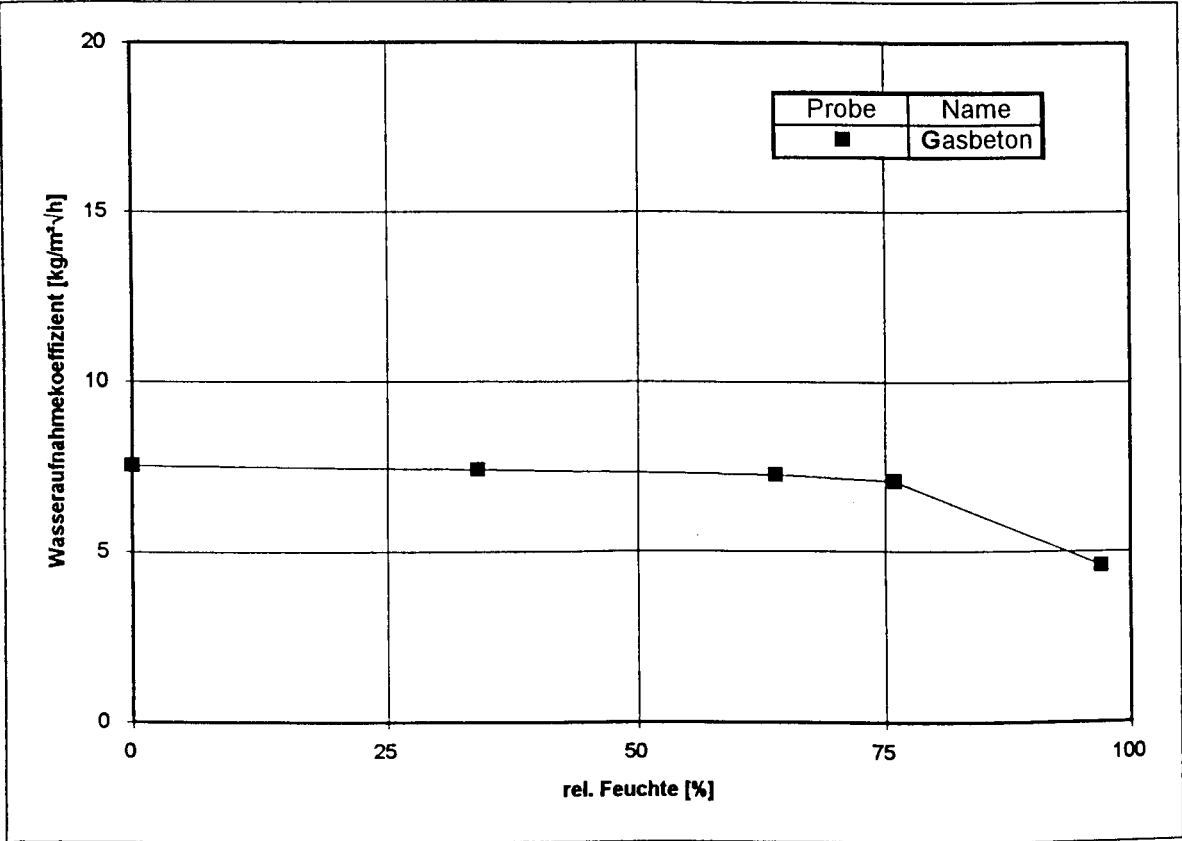


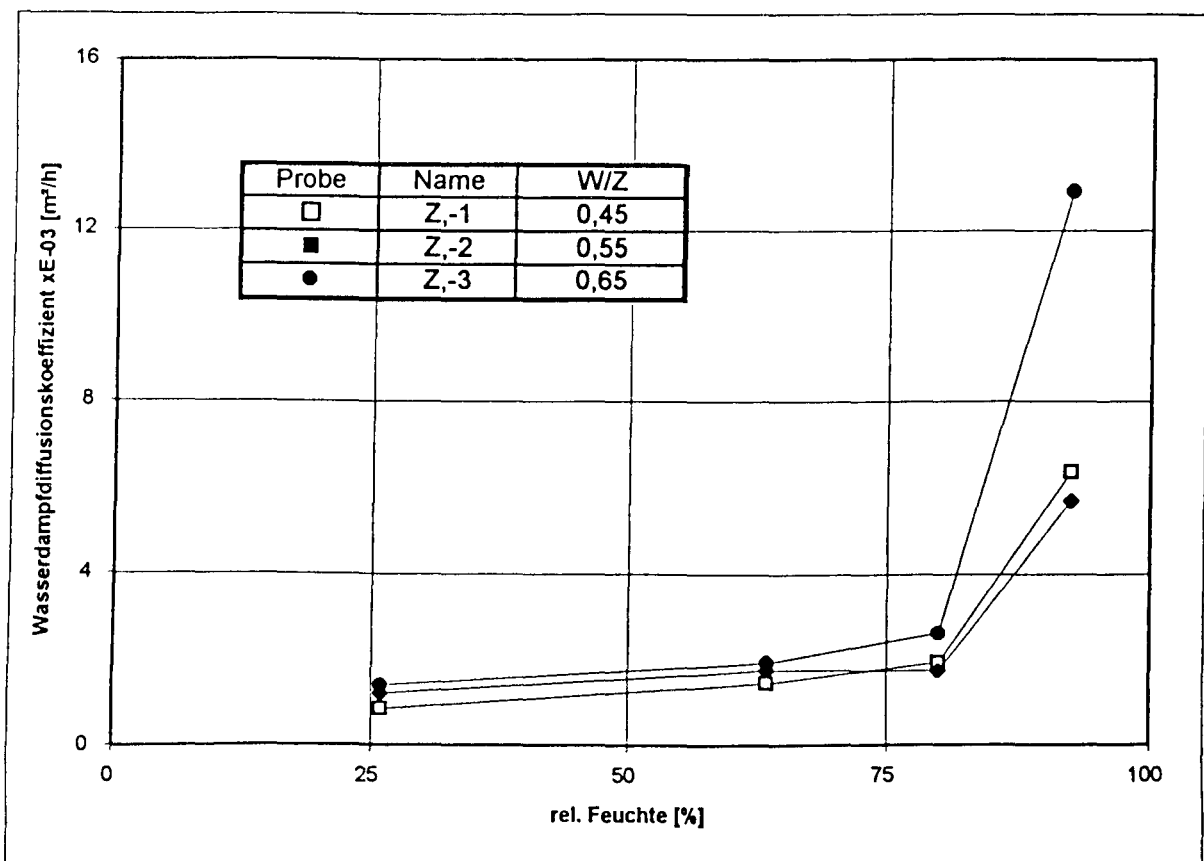
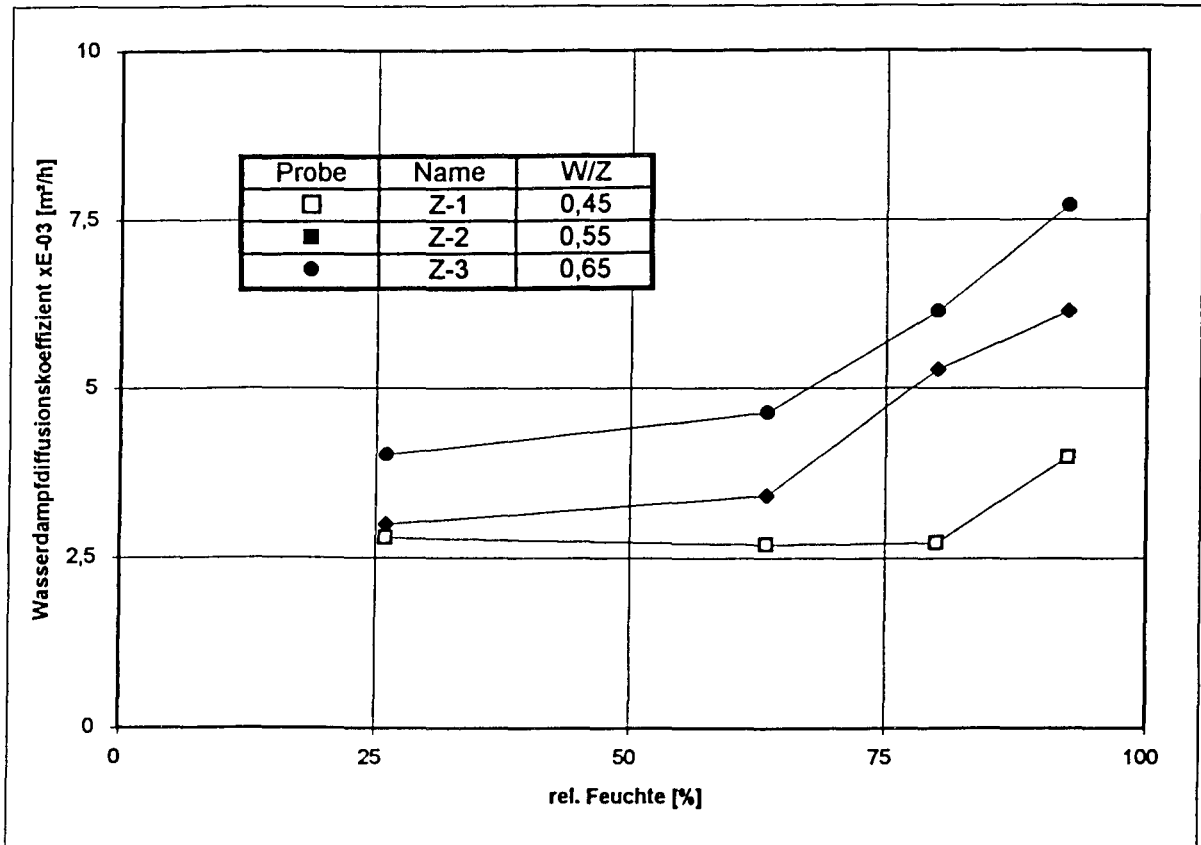


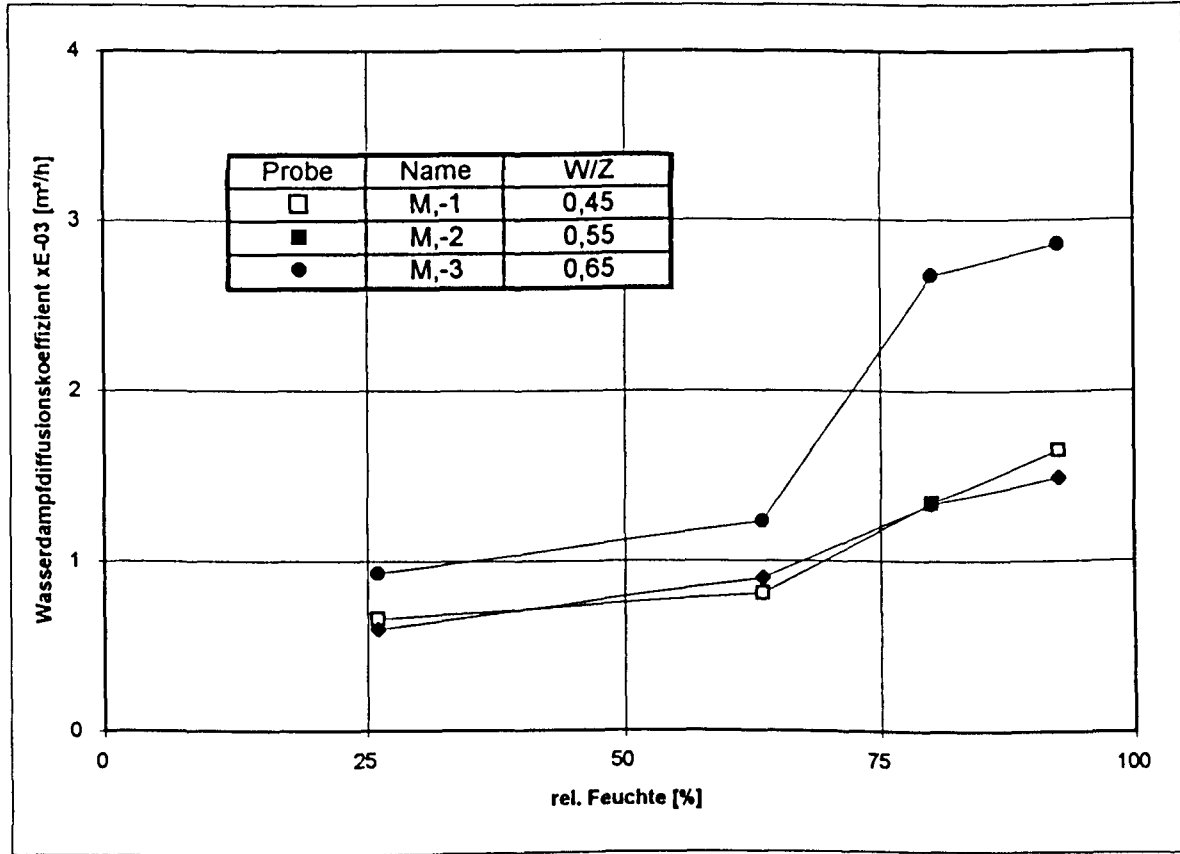
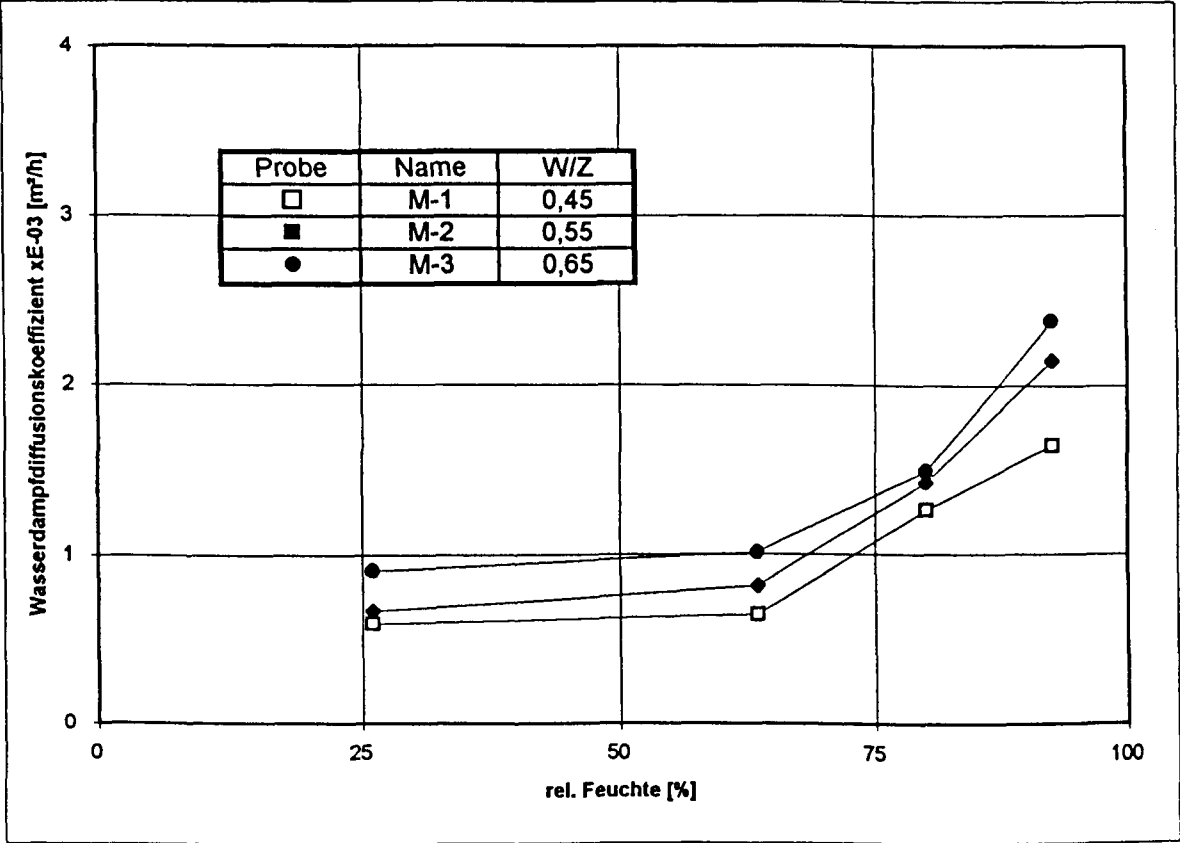


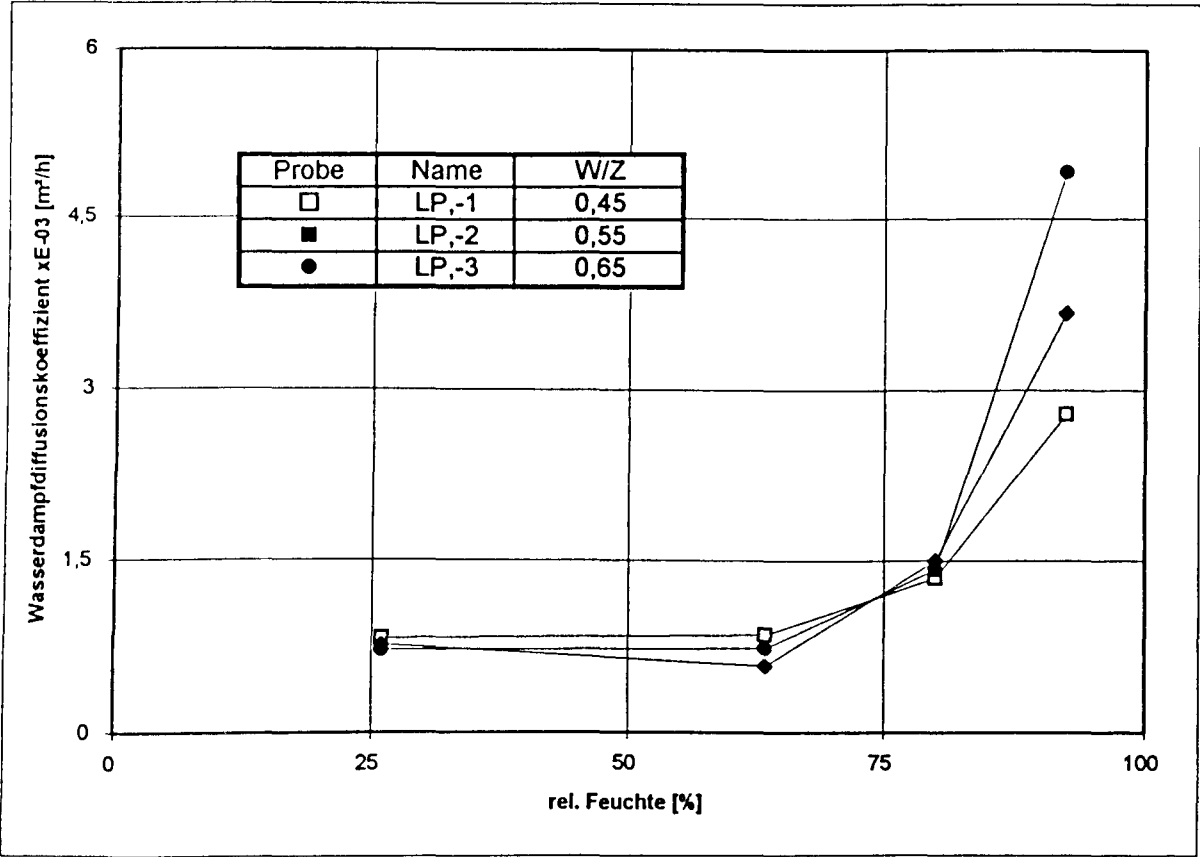
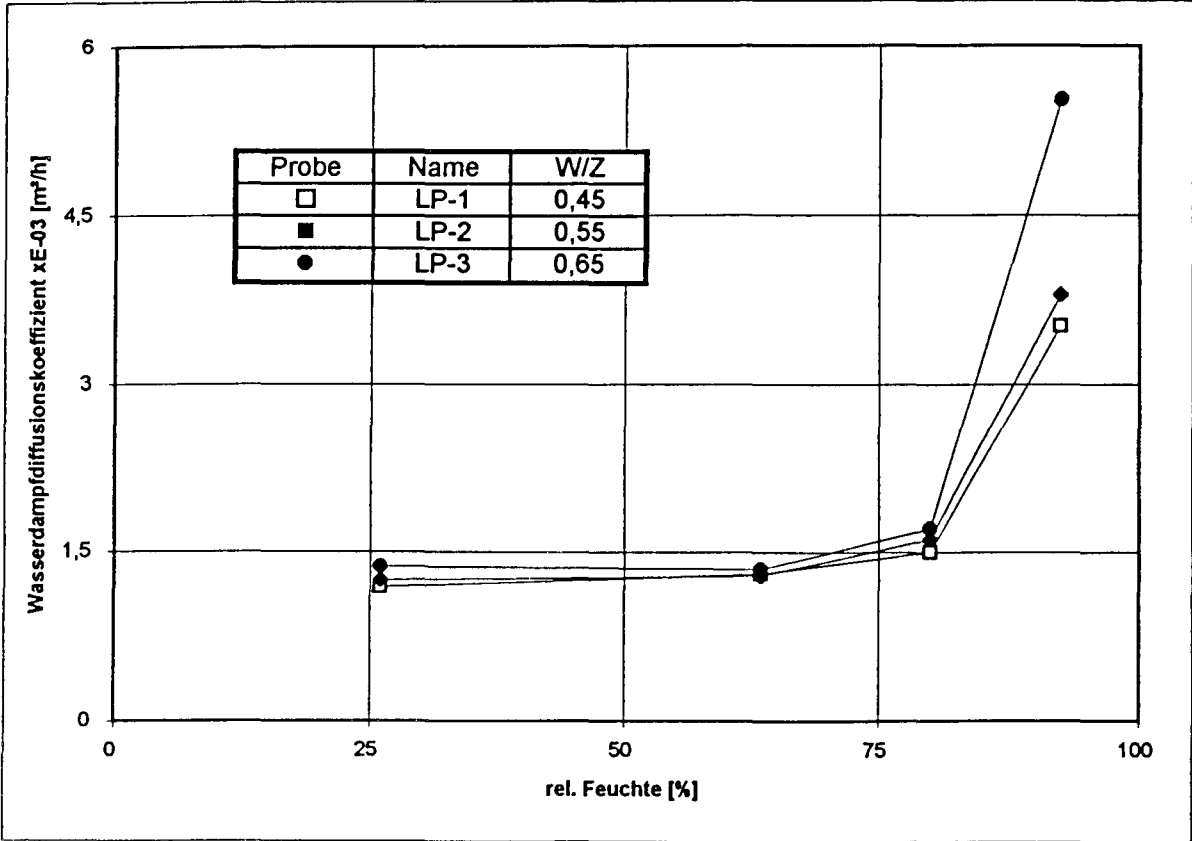


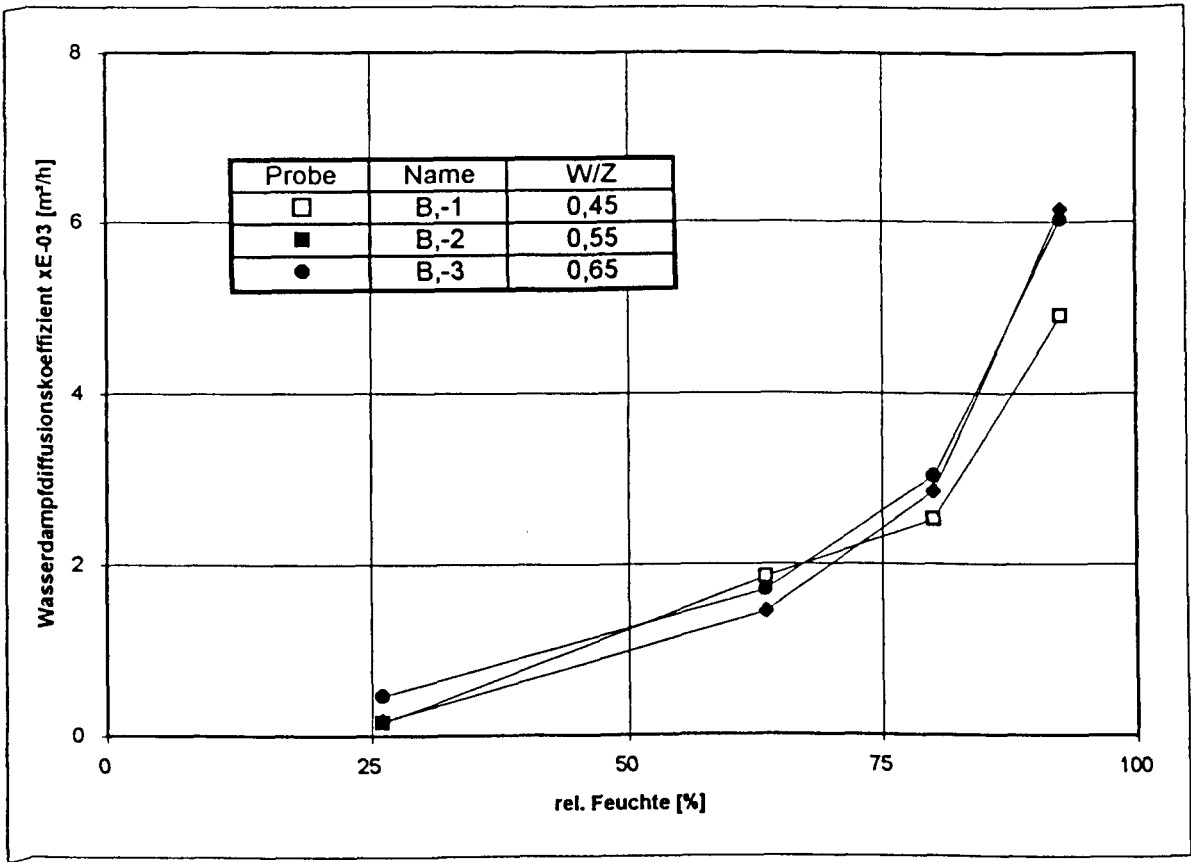
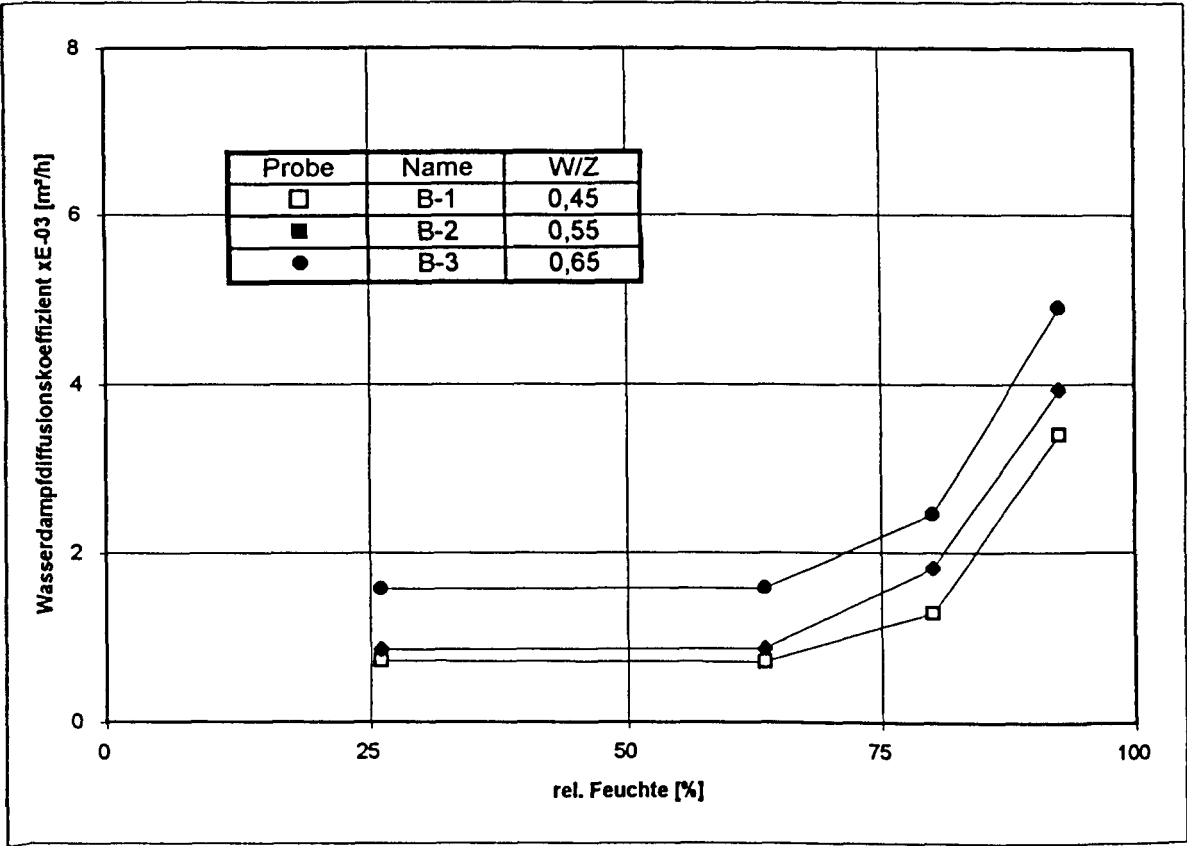


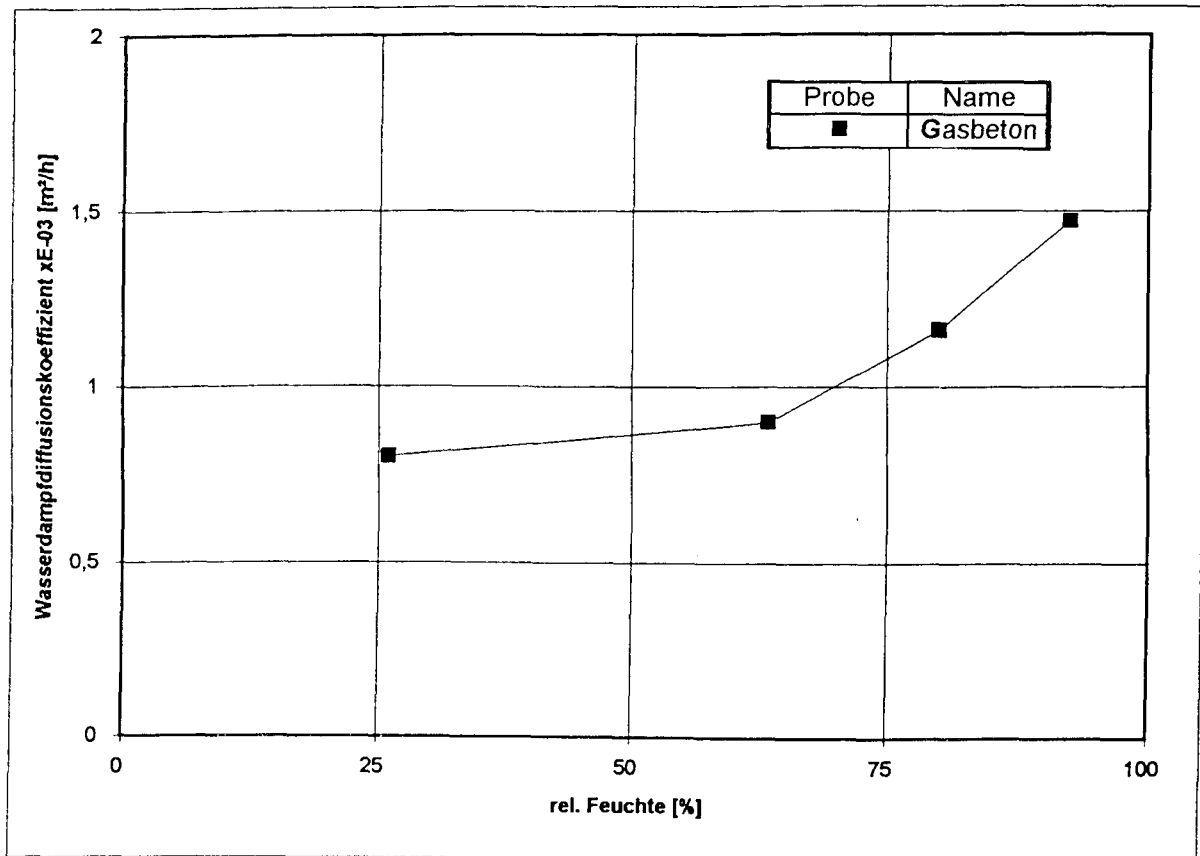


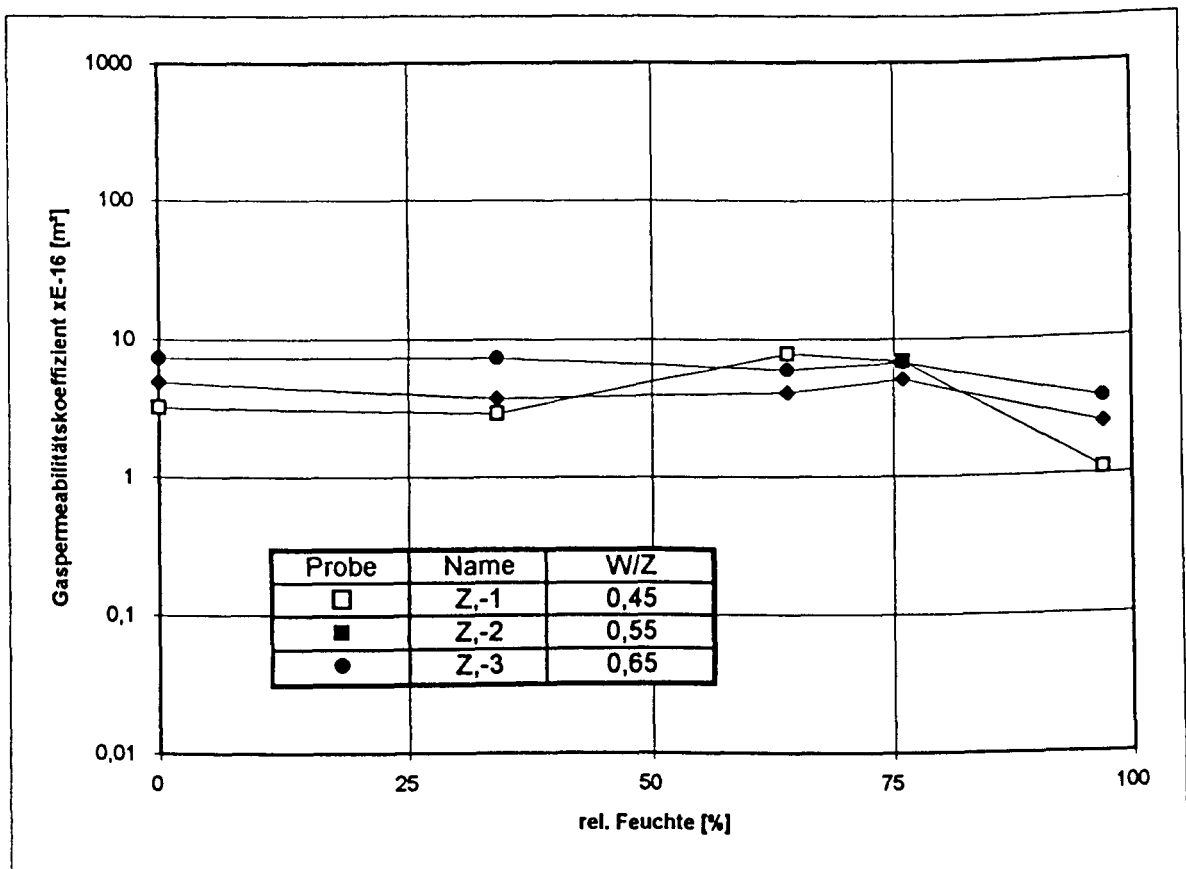
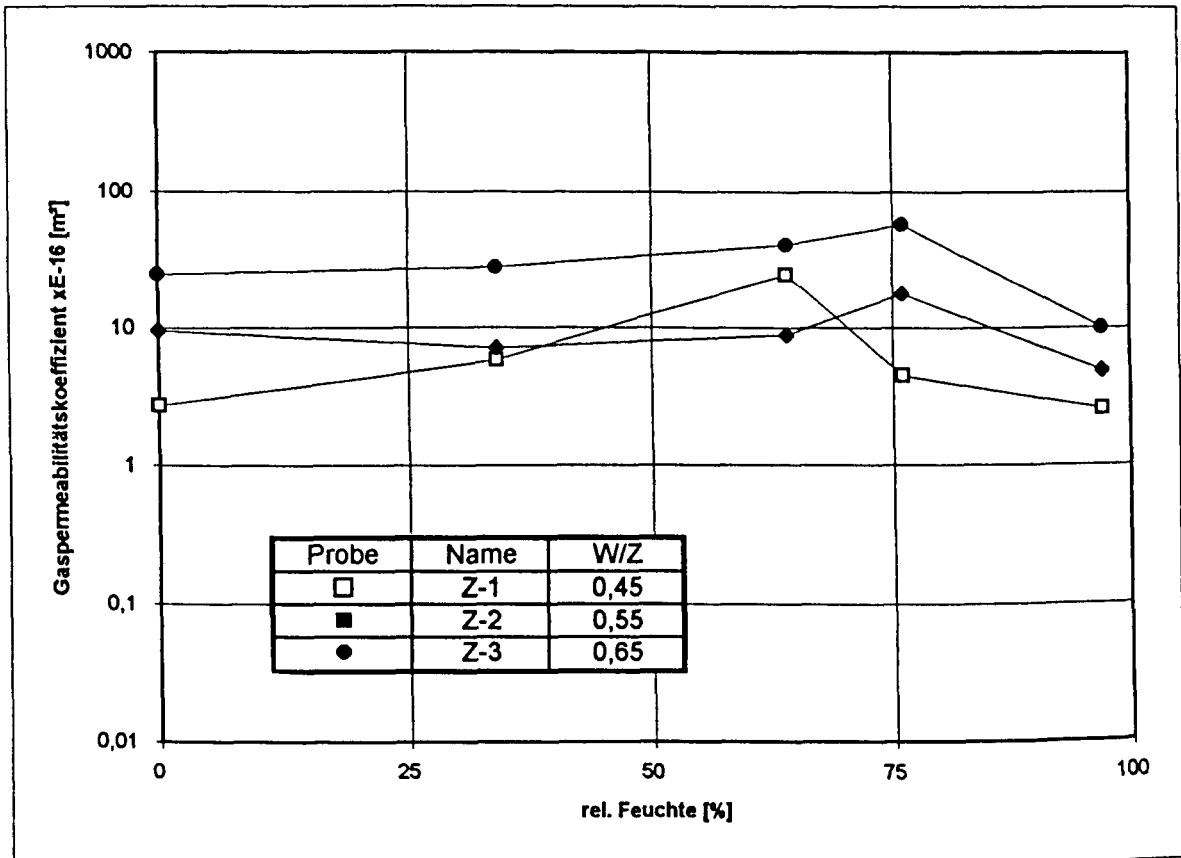


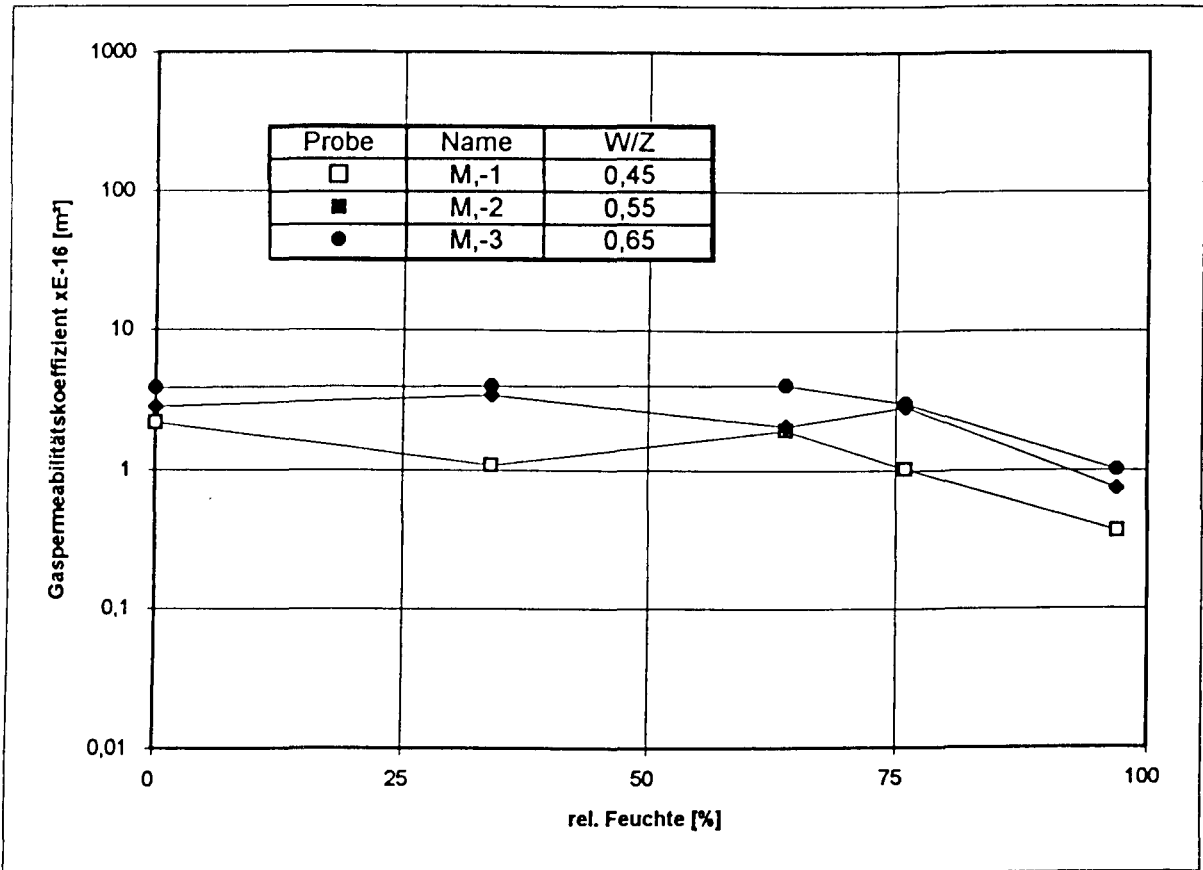
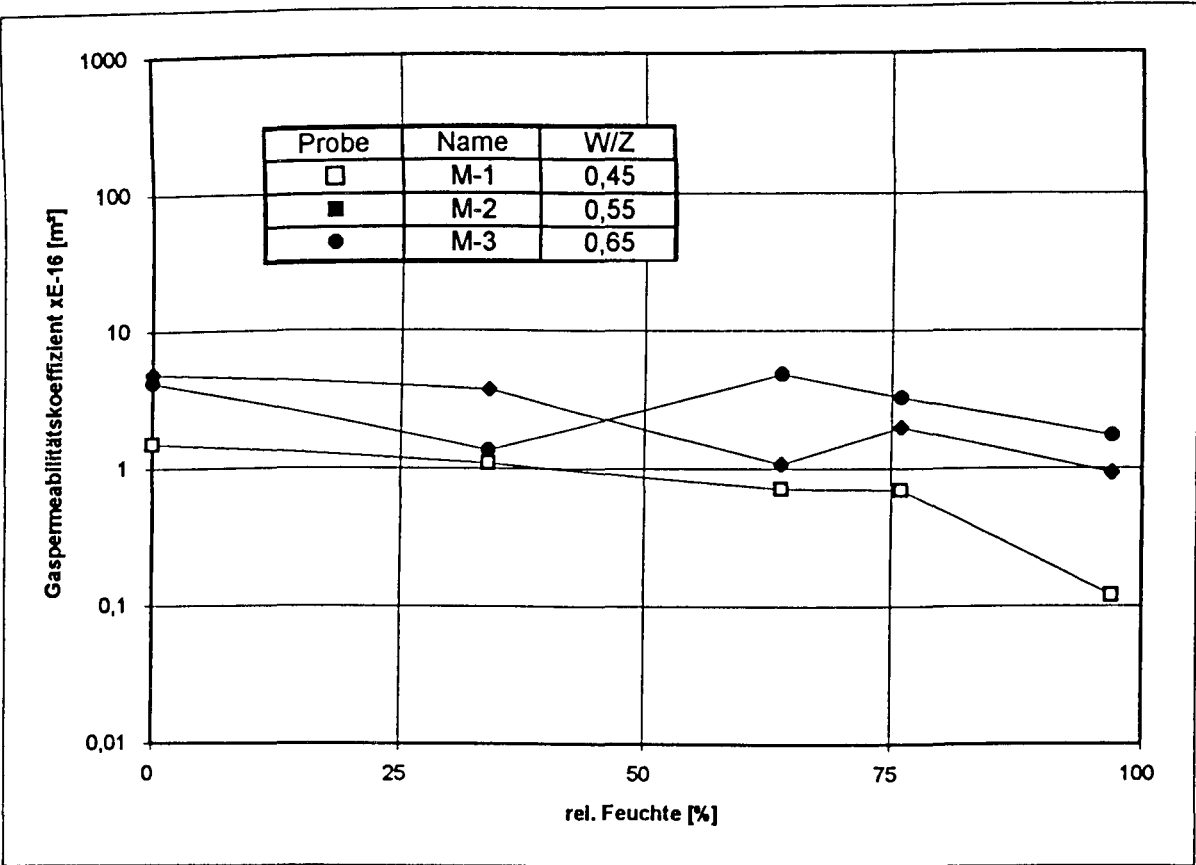


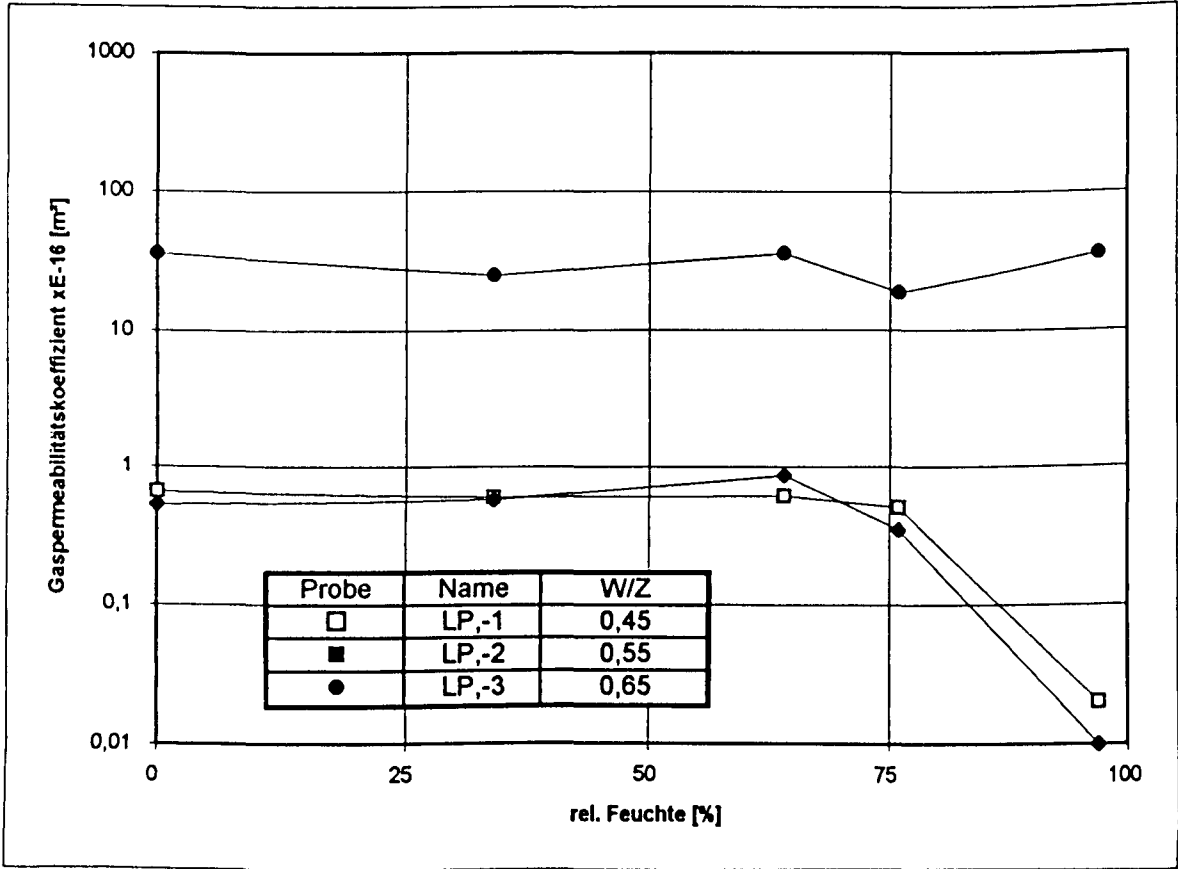
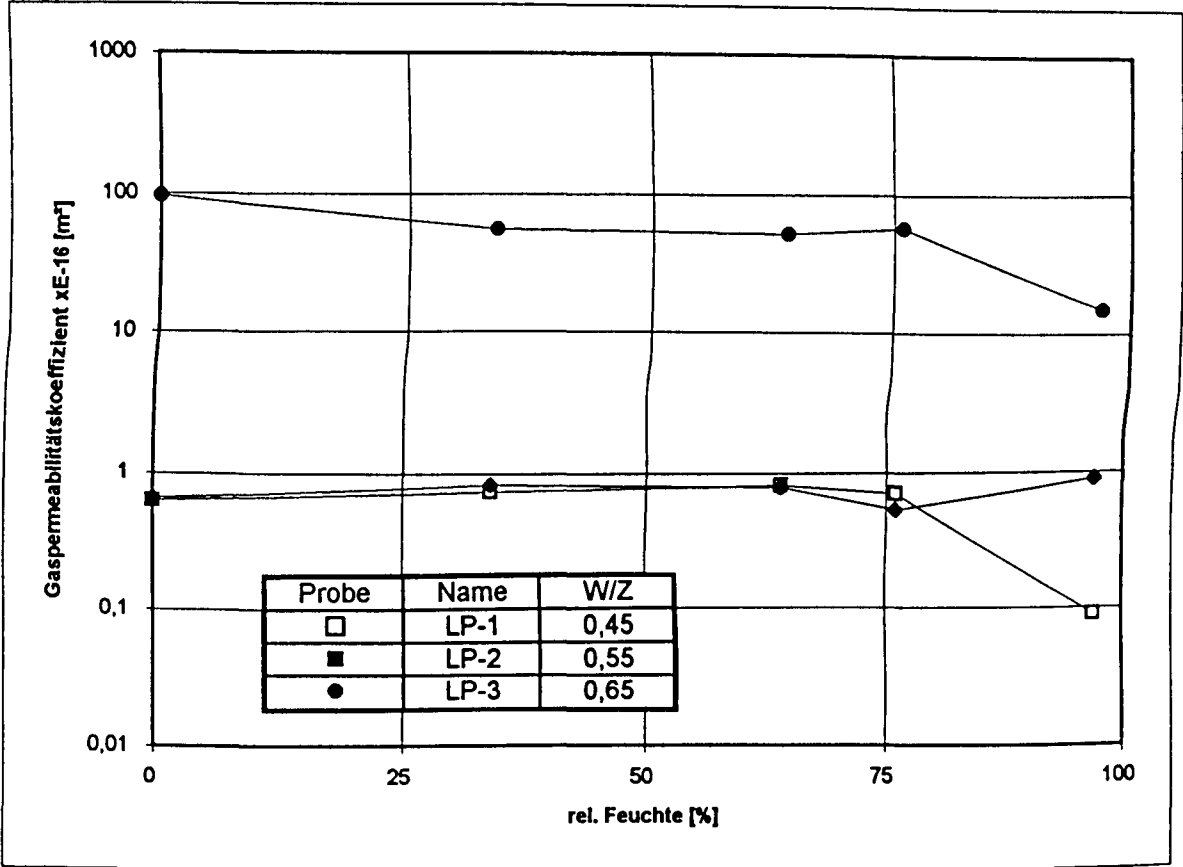


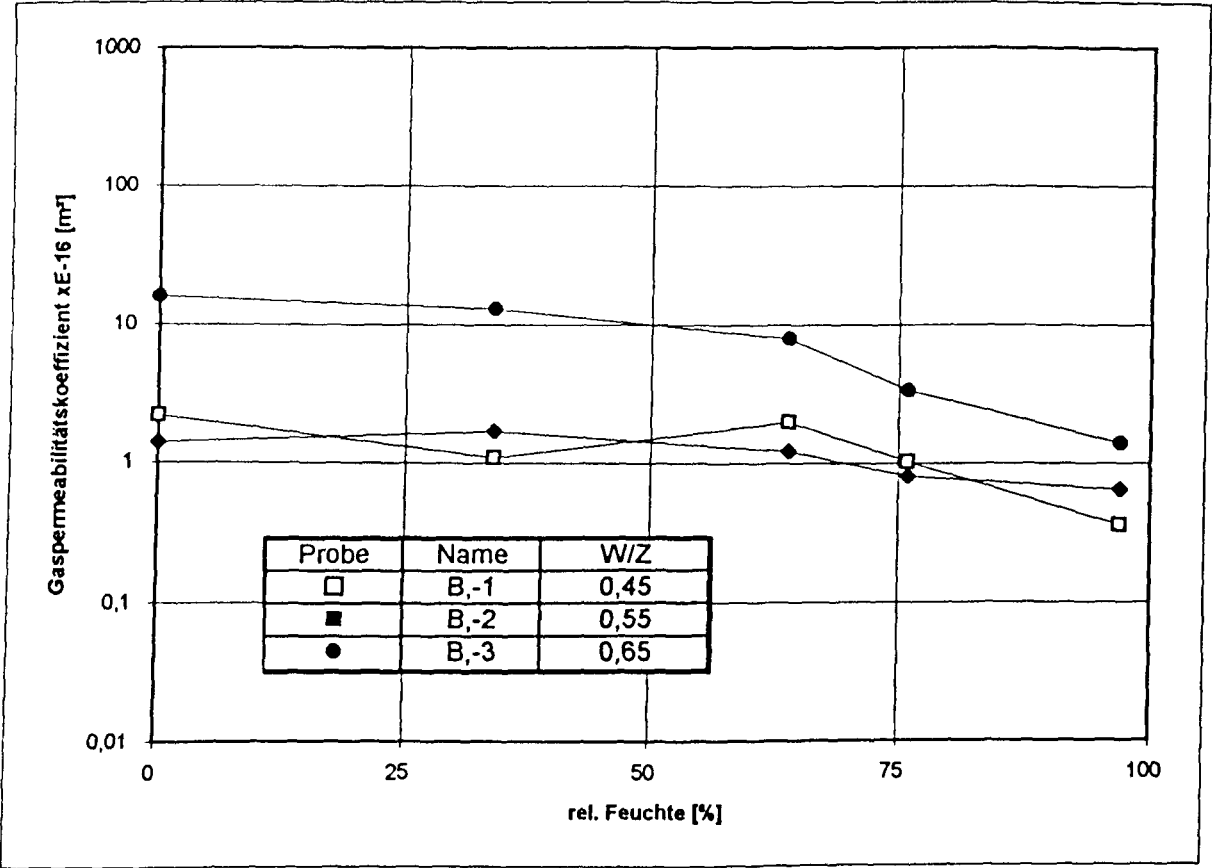
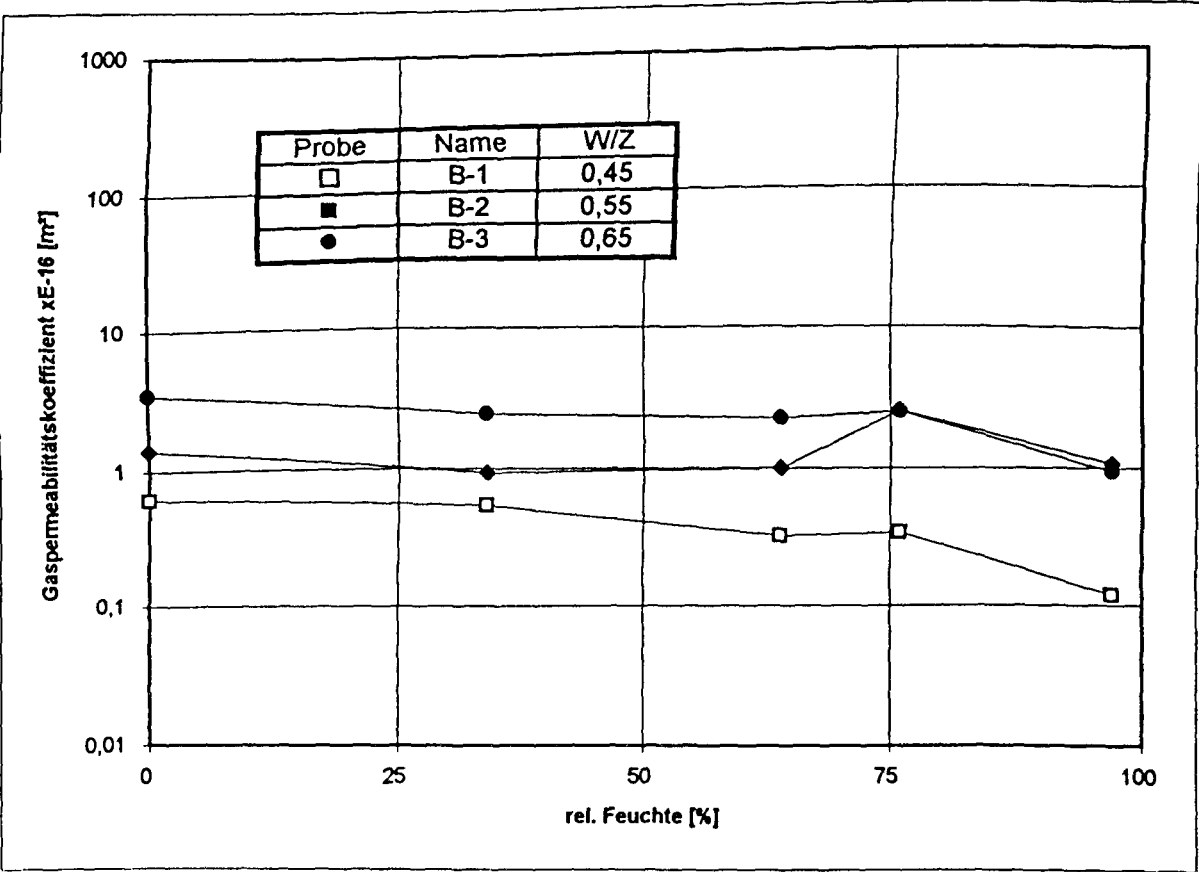


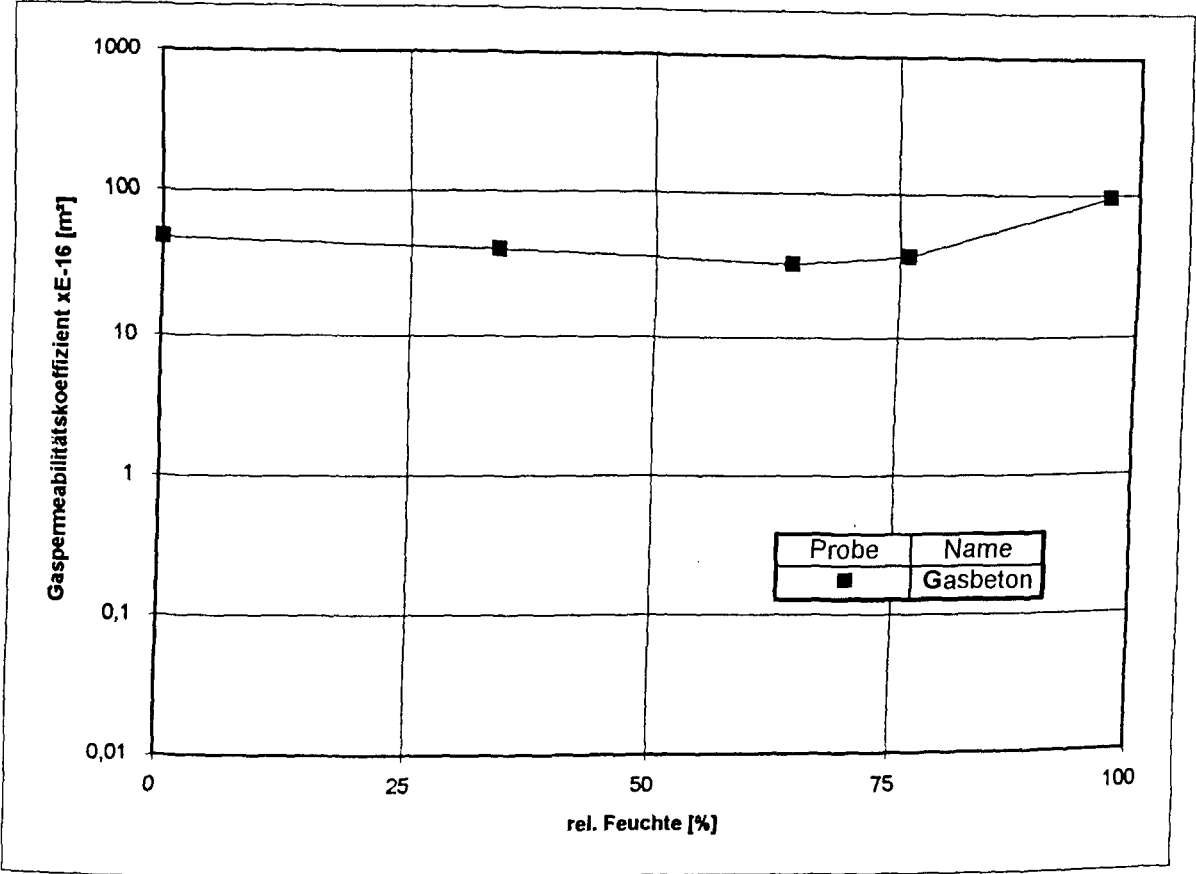


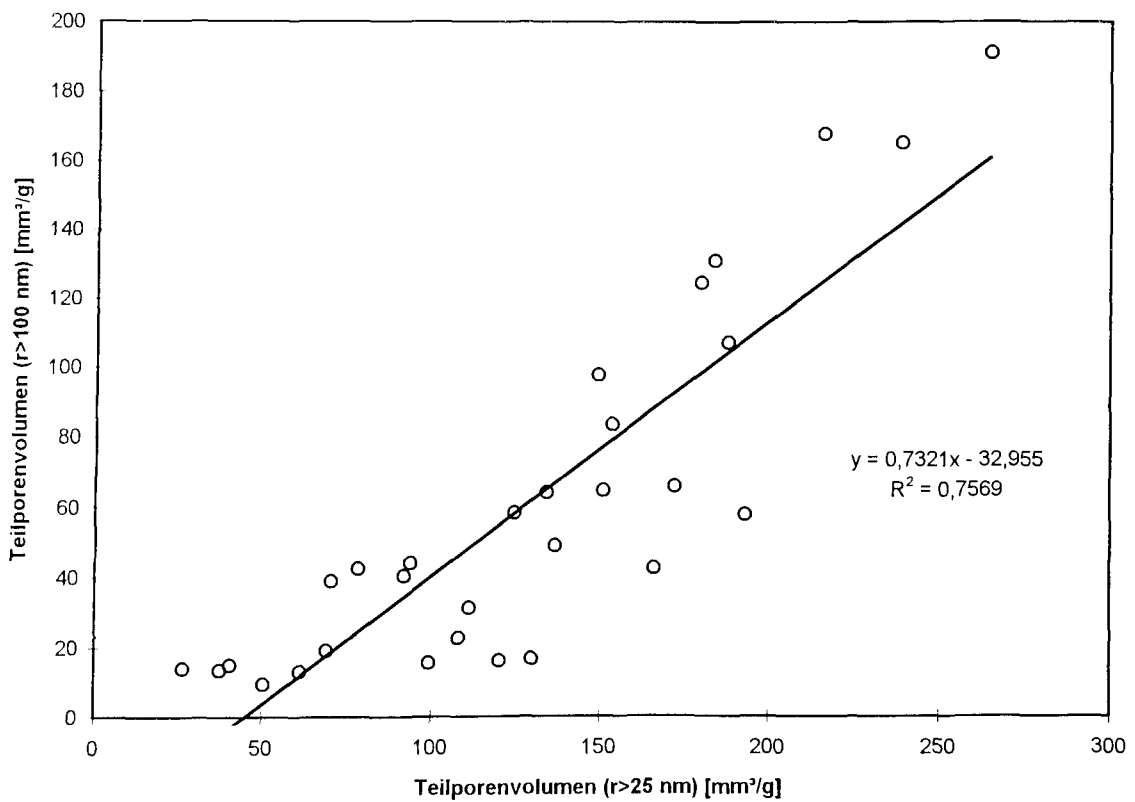
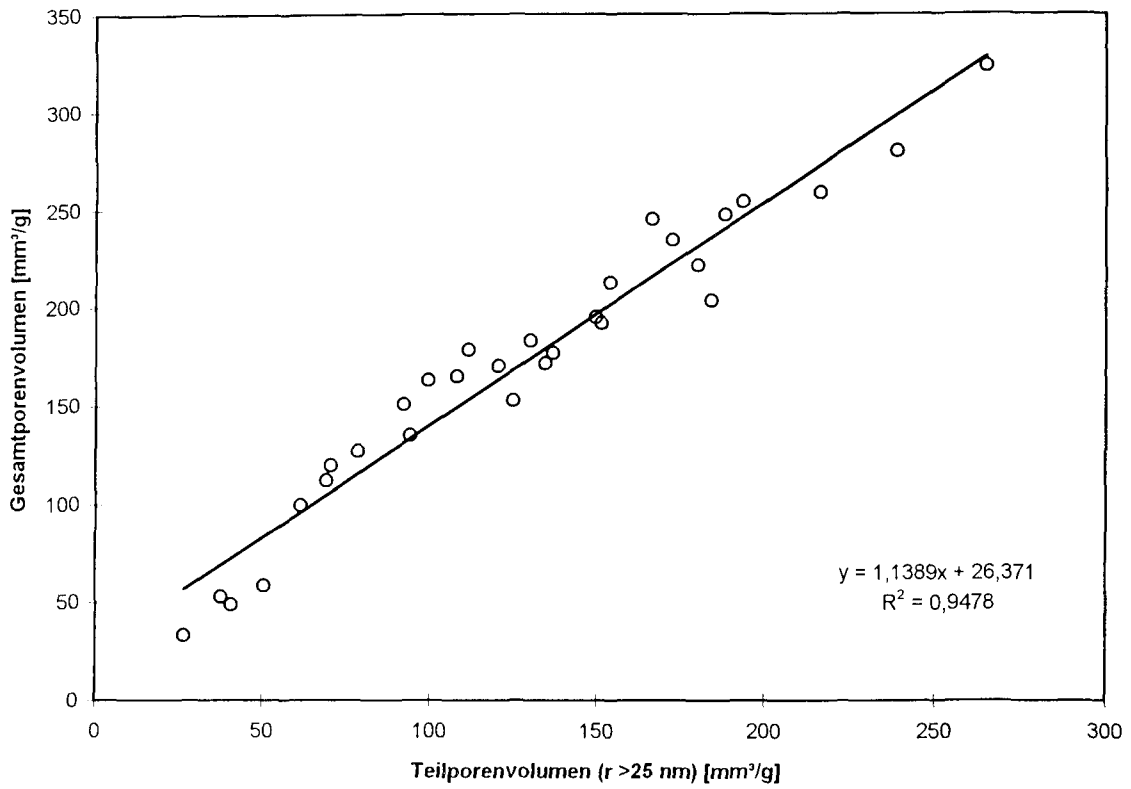




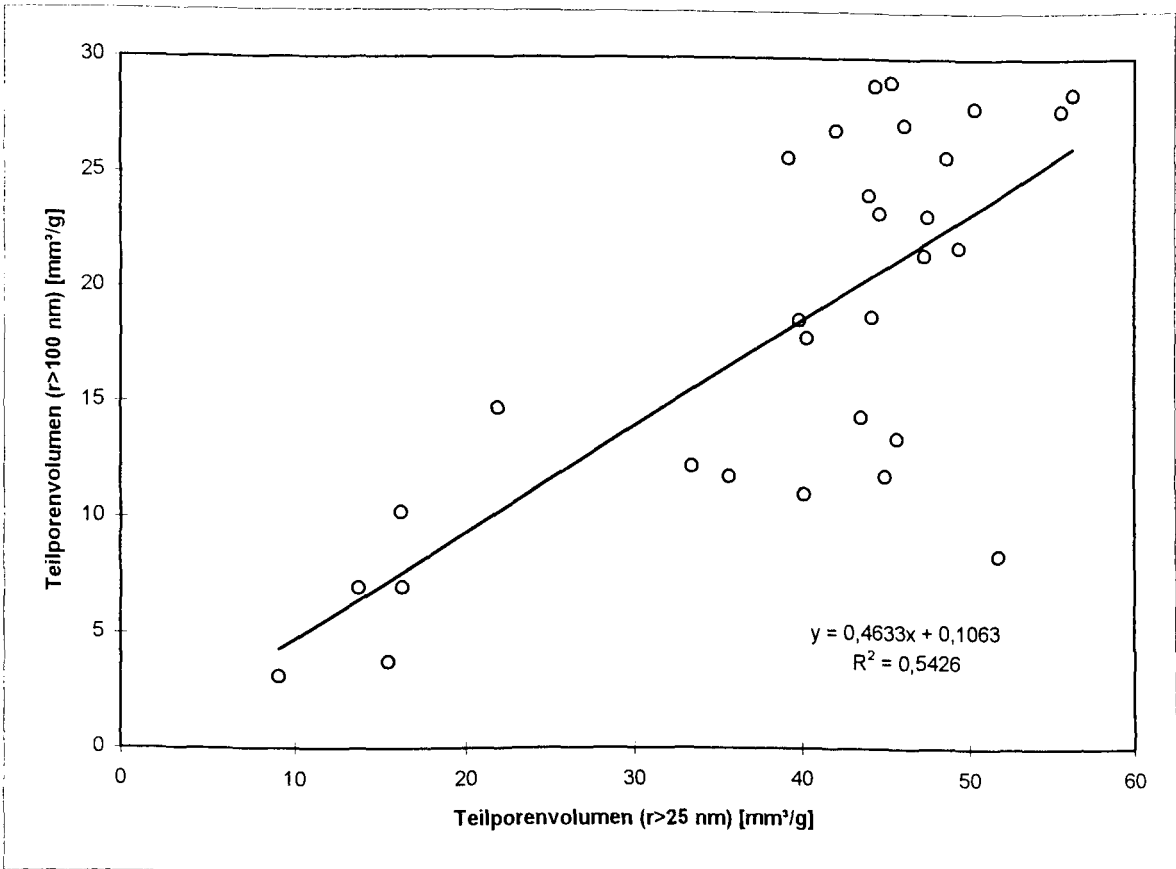
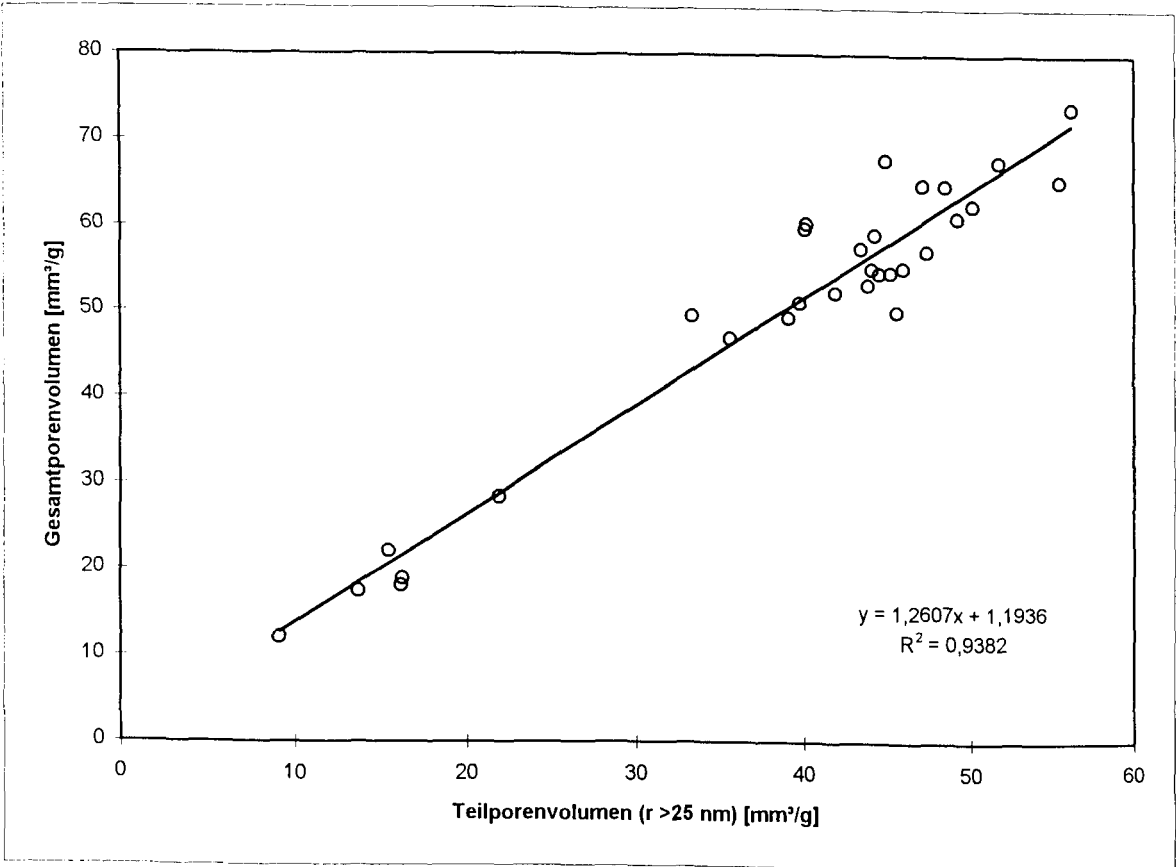


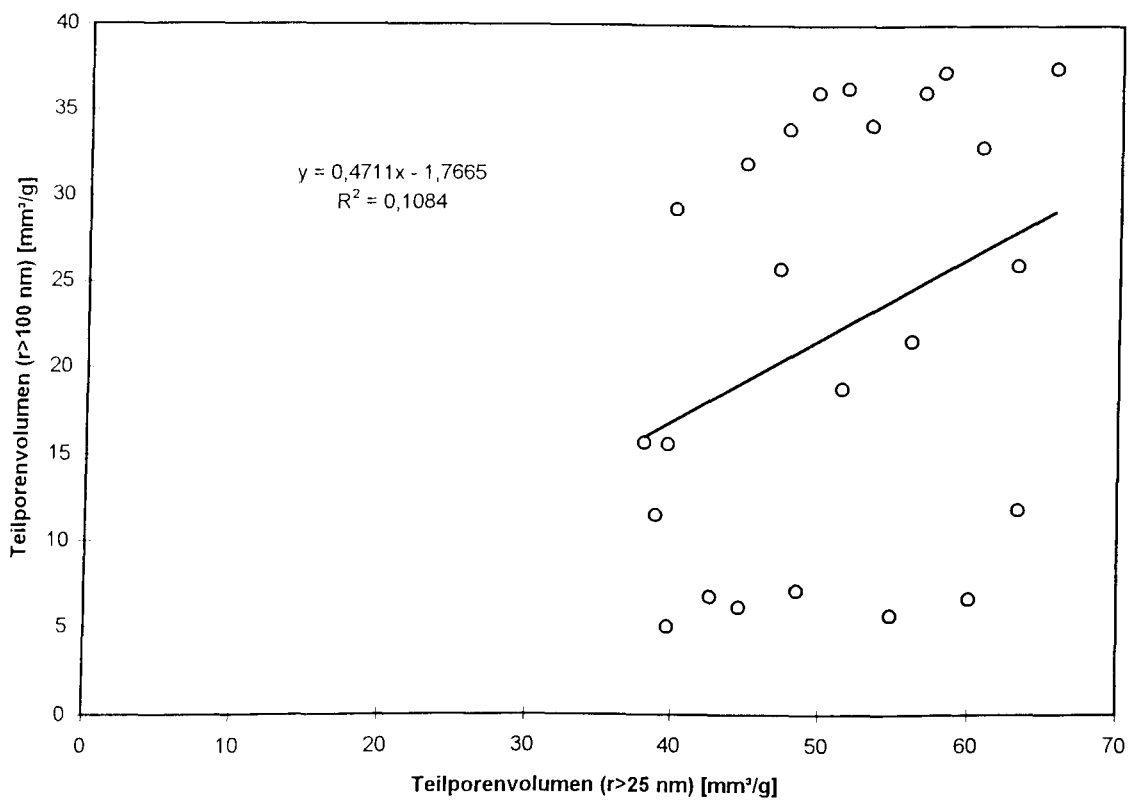
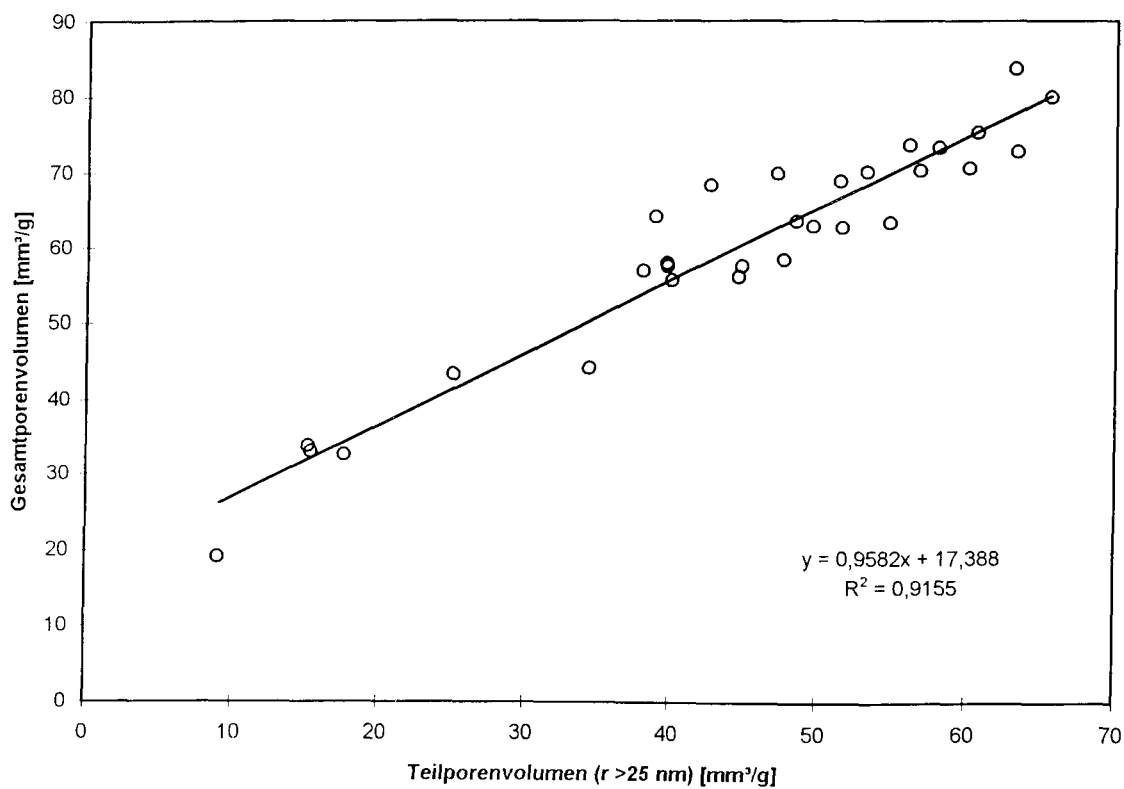




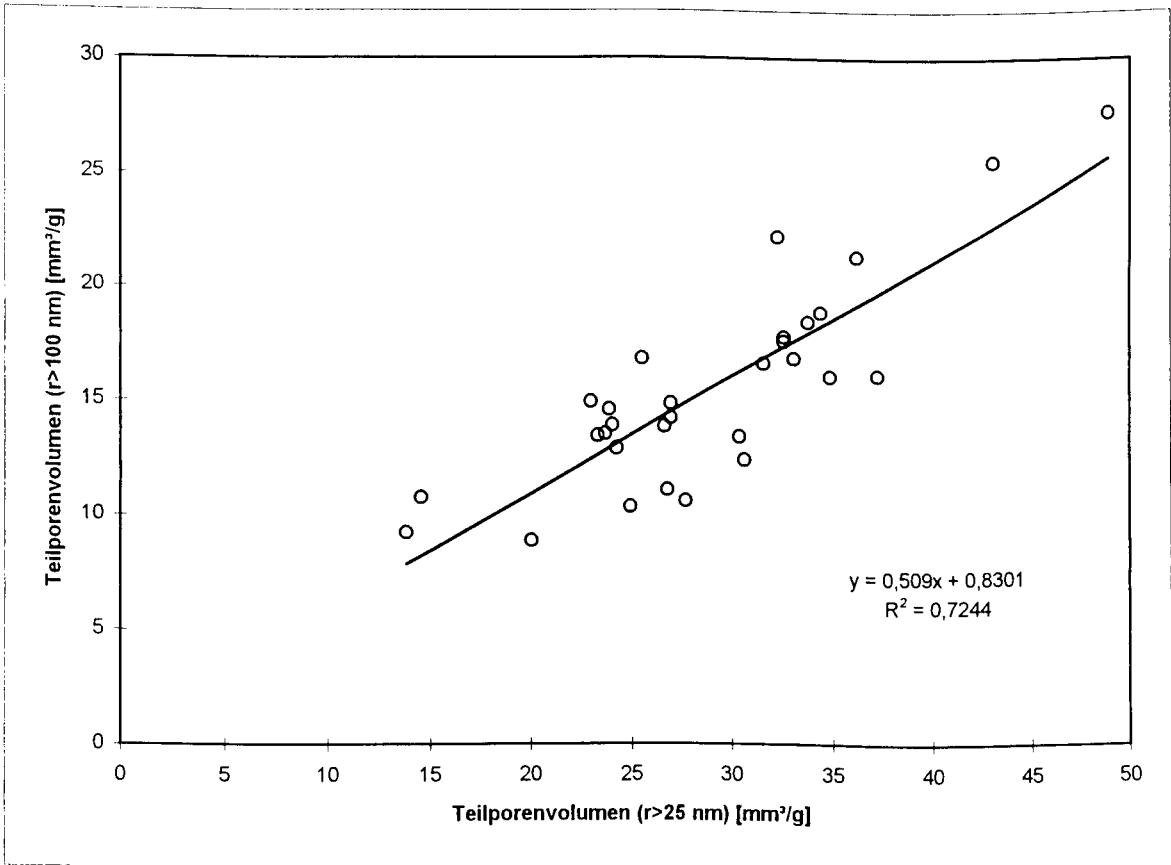
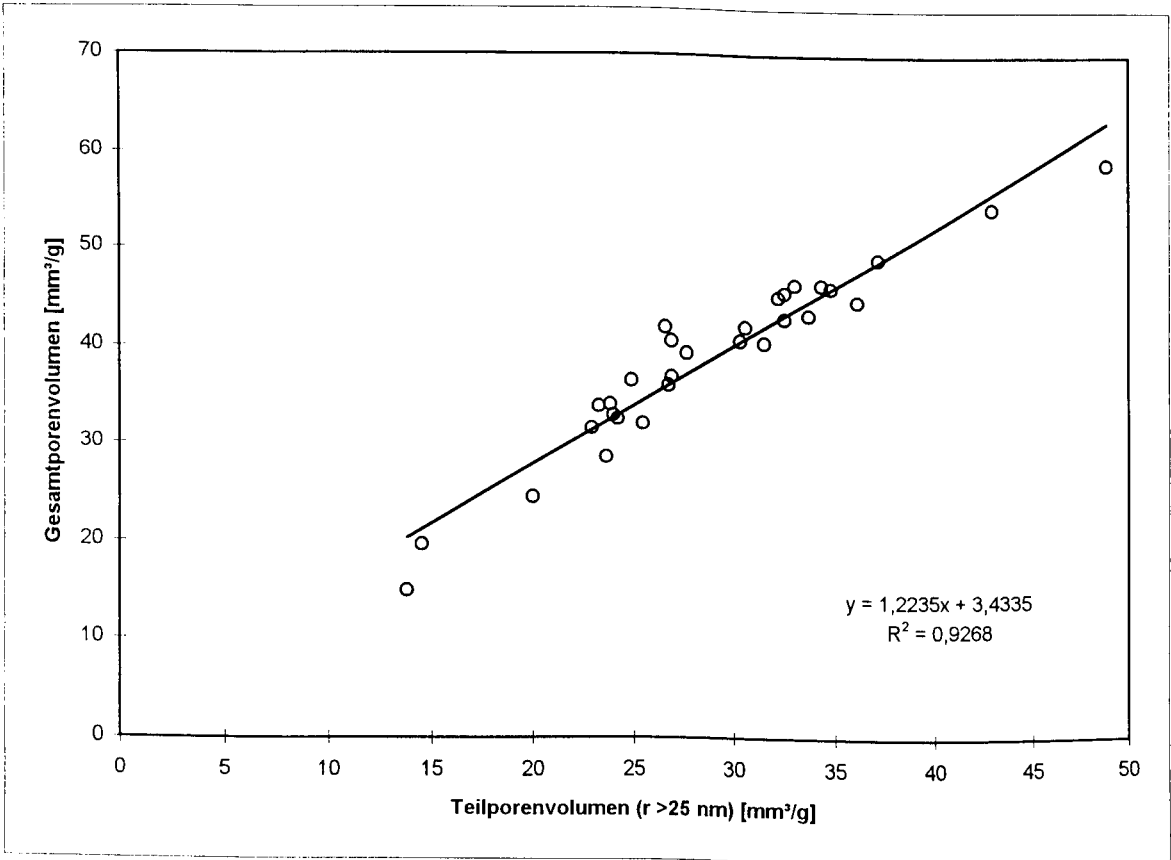


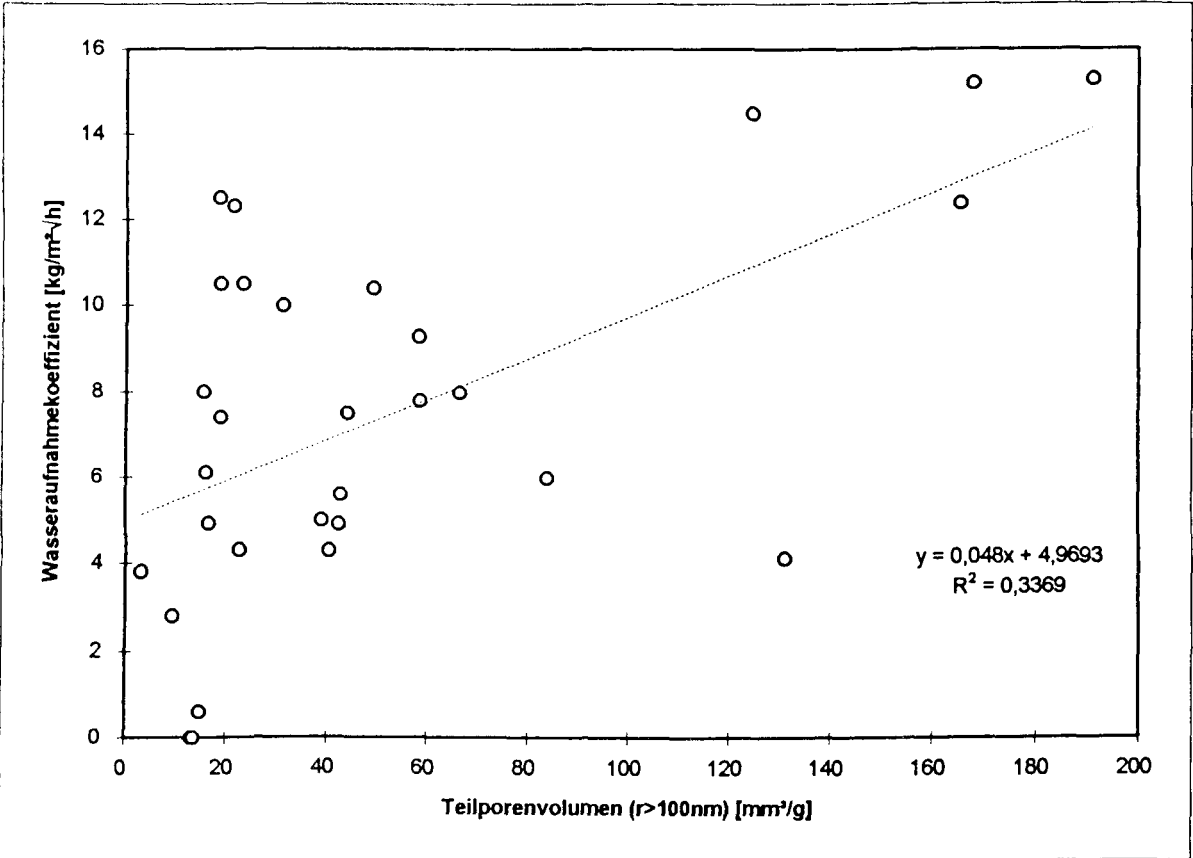
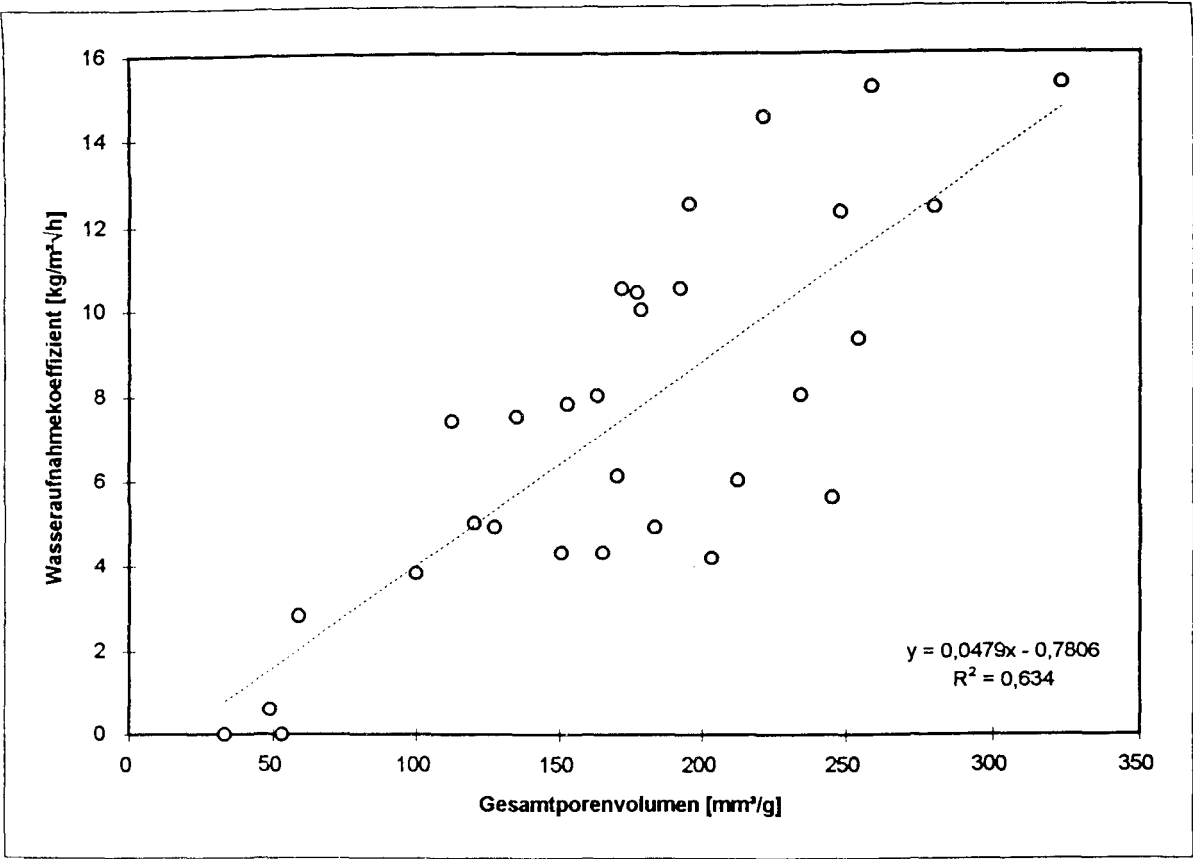
Zementsteinproben



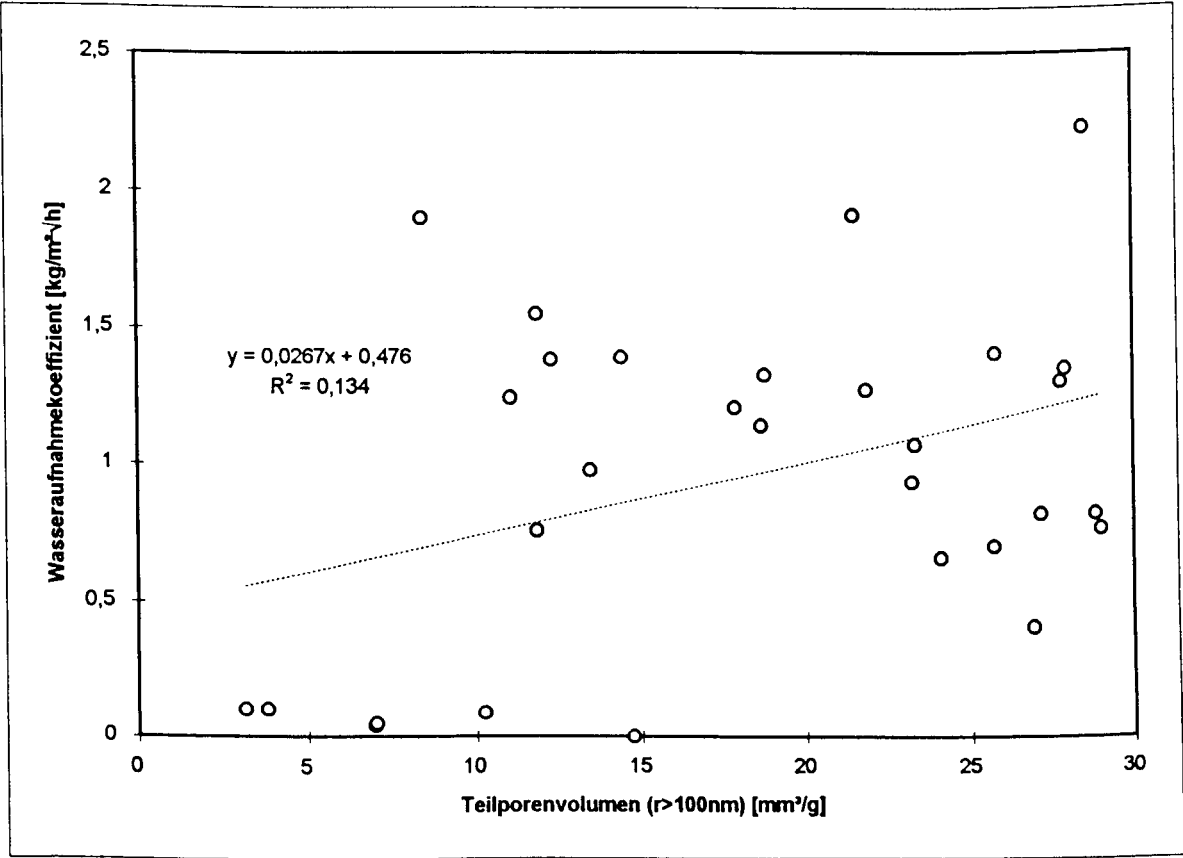
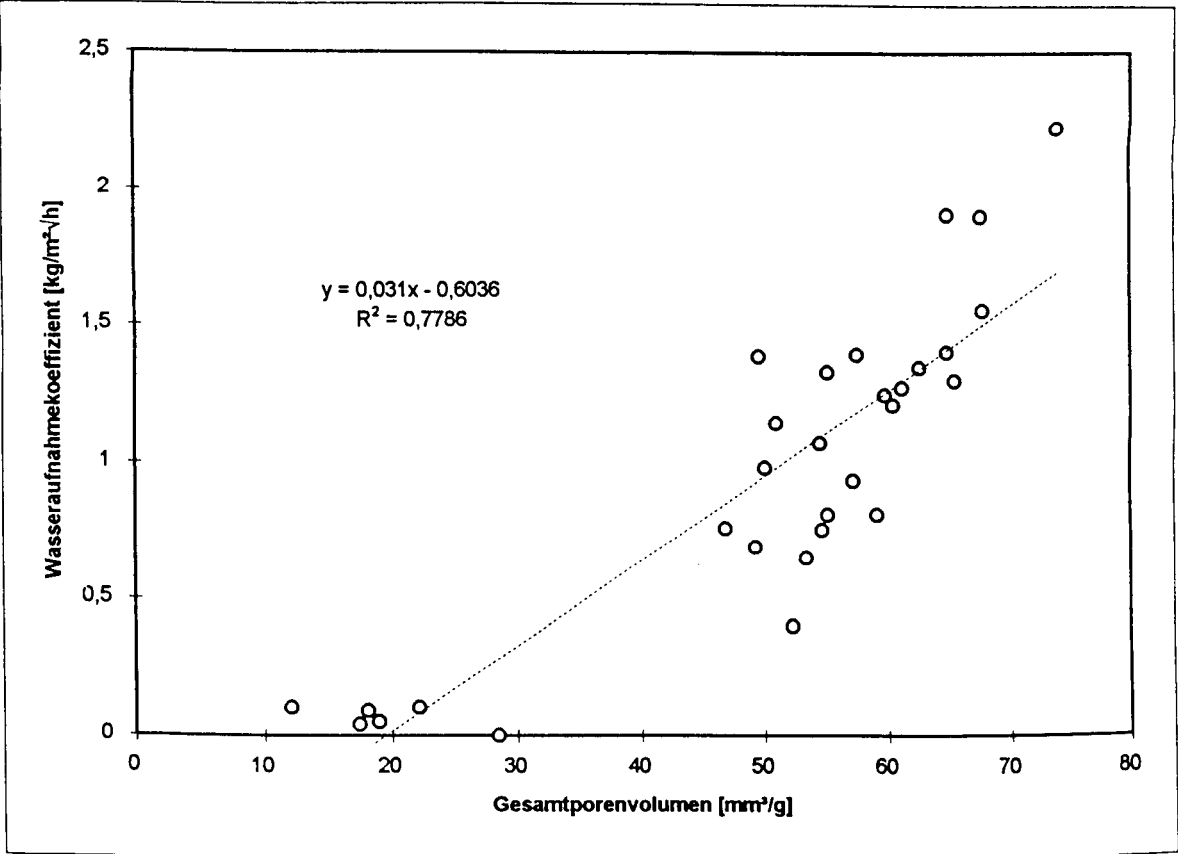


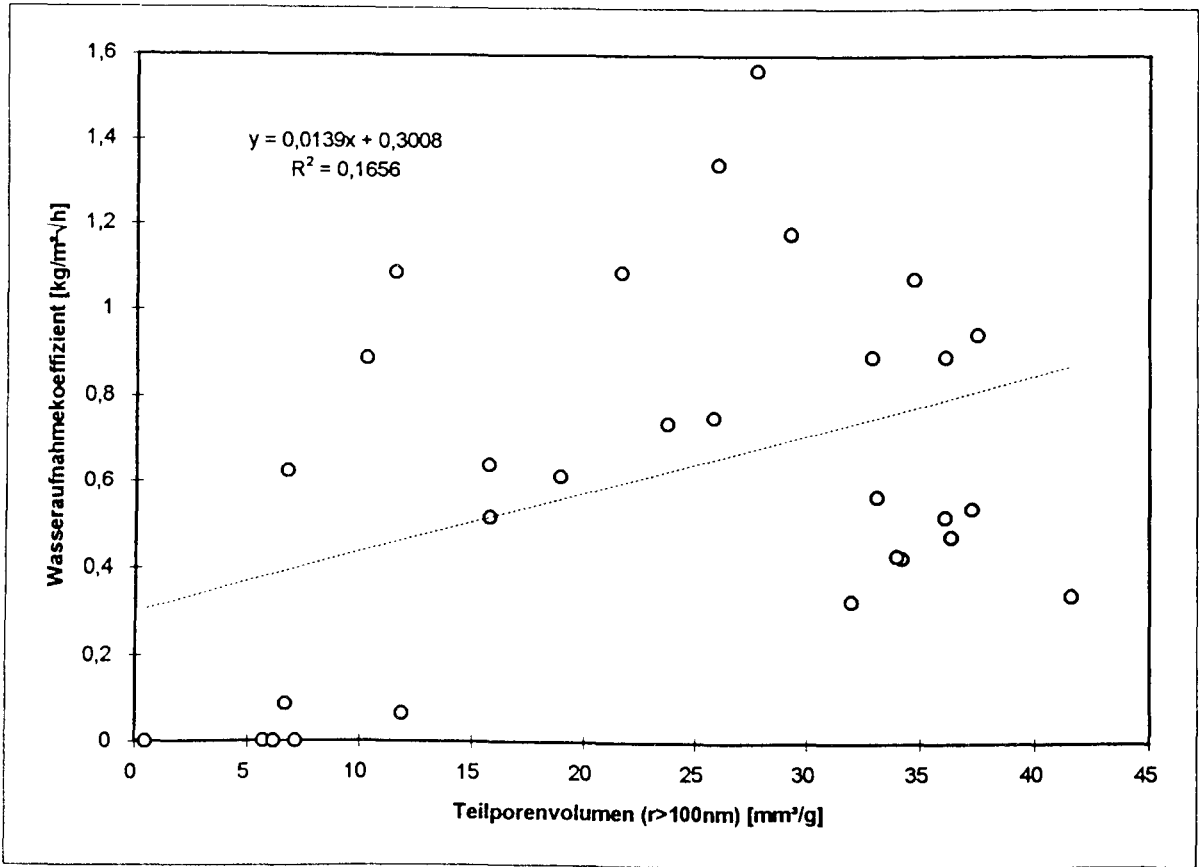
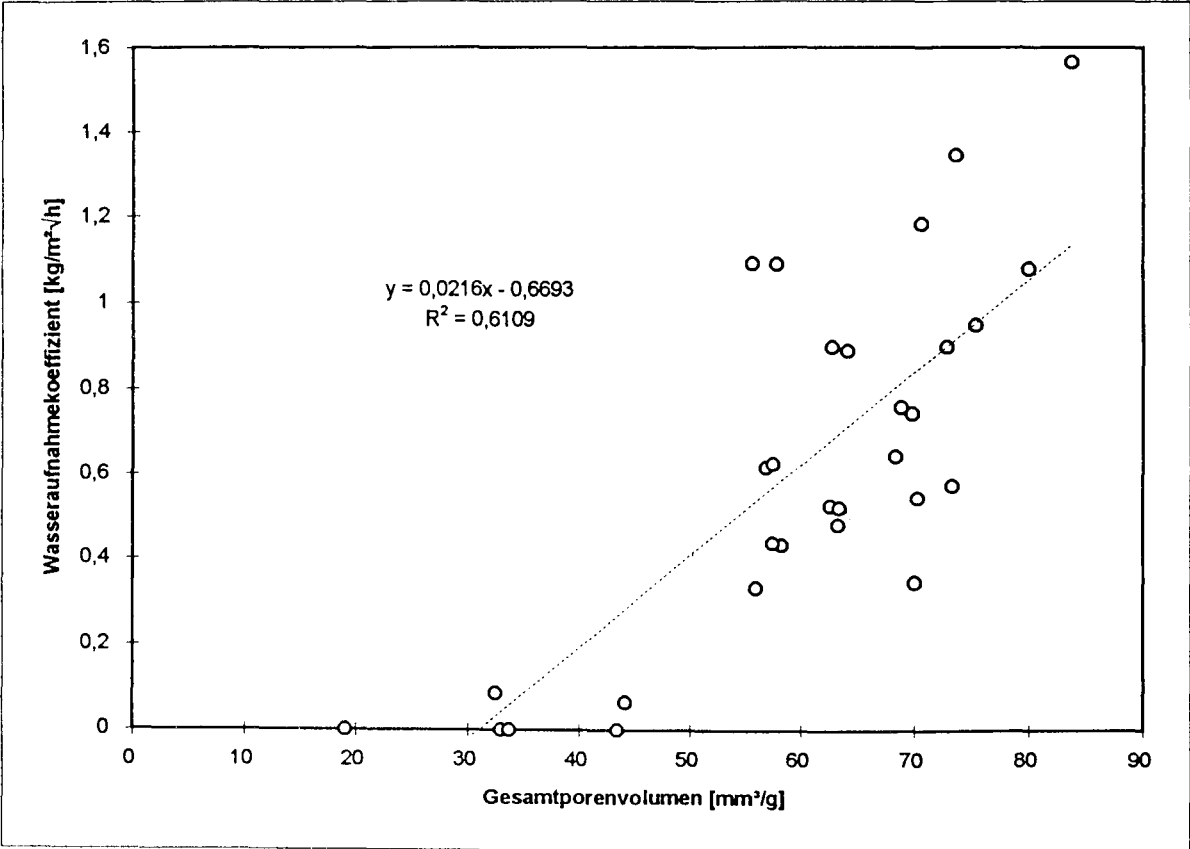
Mörtel mit LP-Bildner



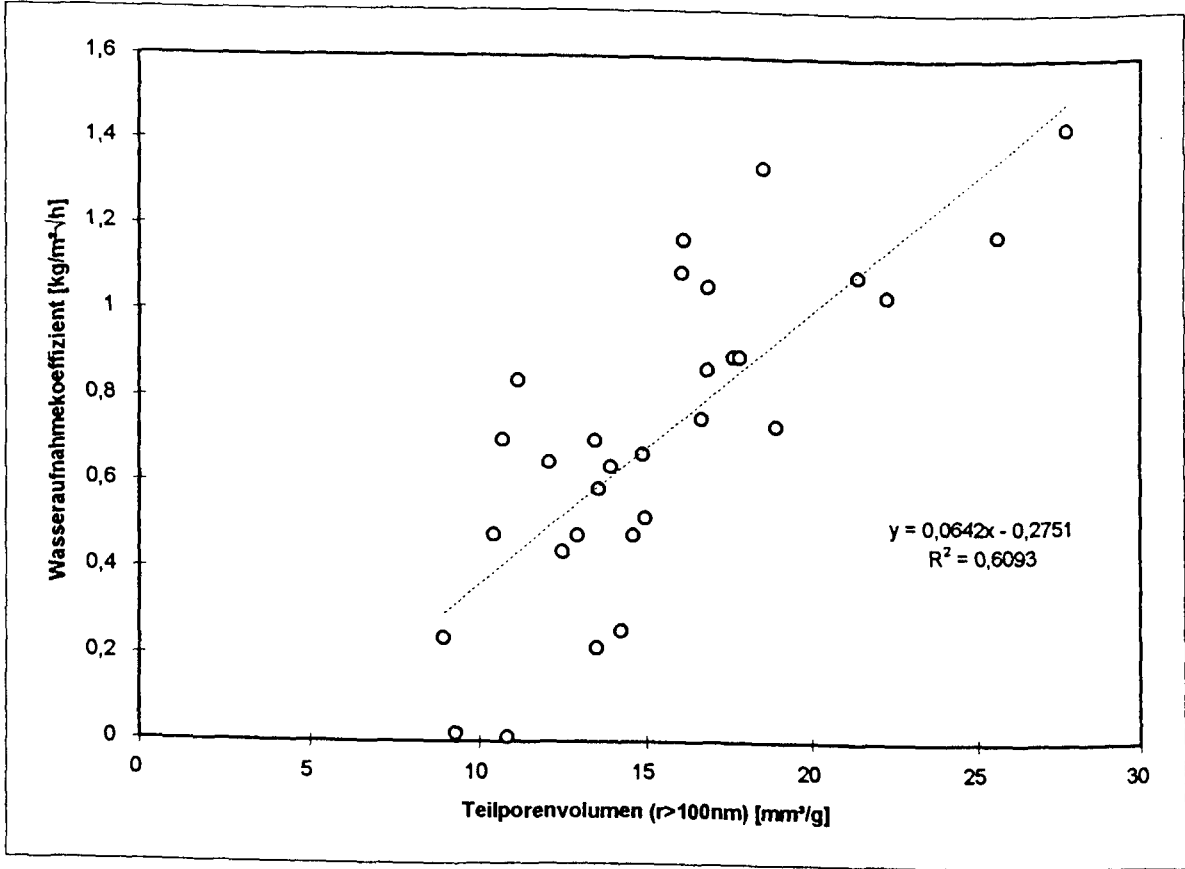
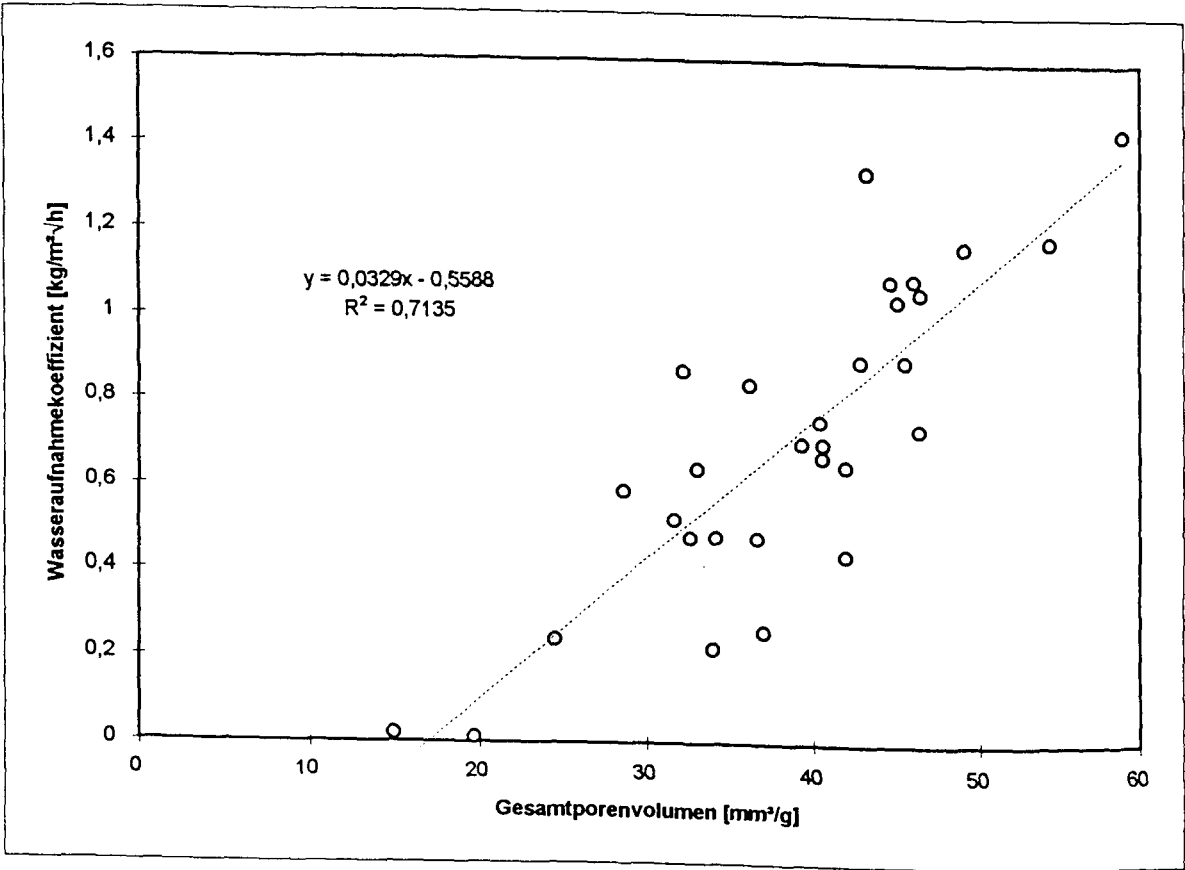


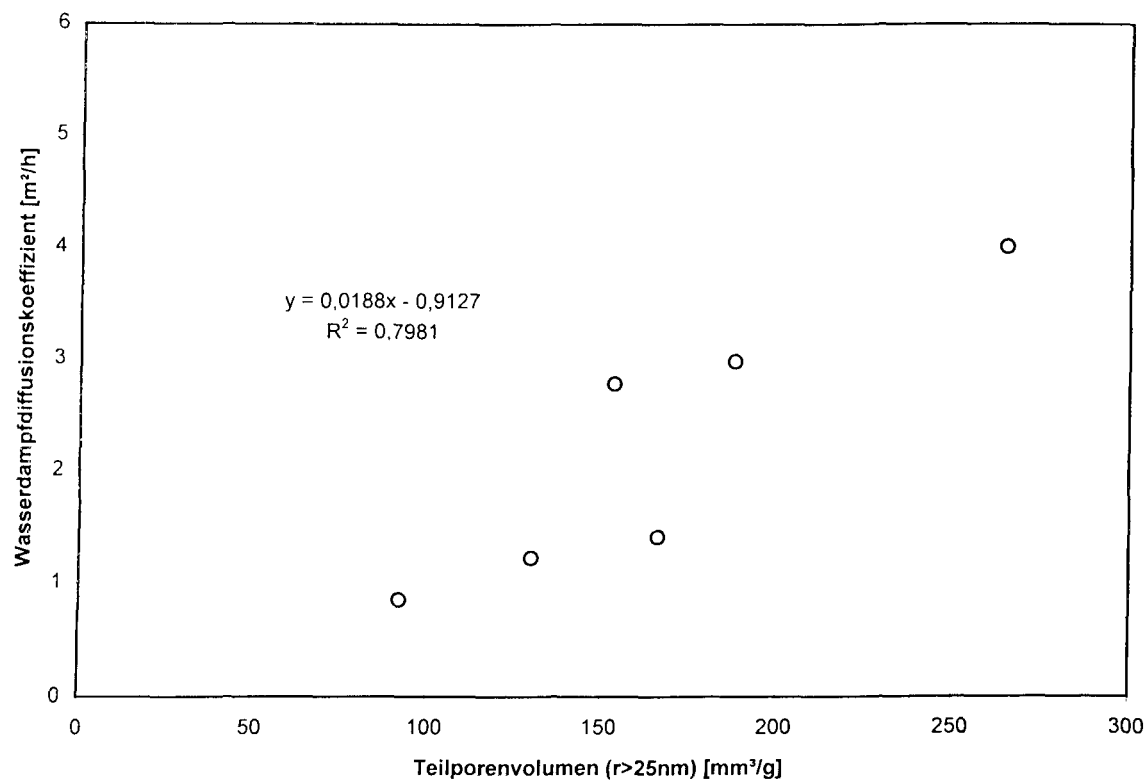
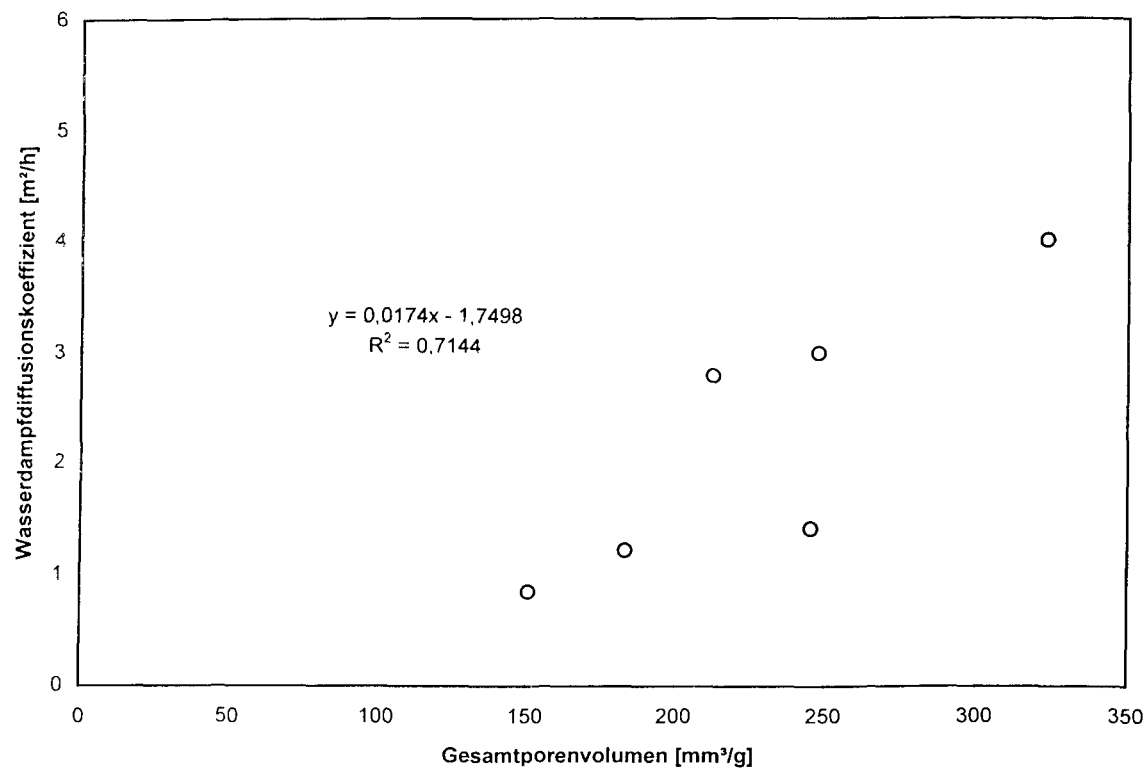
Zementsteinproben



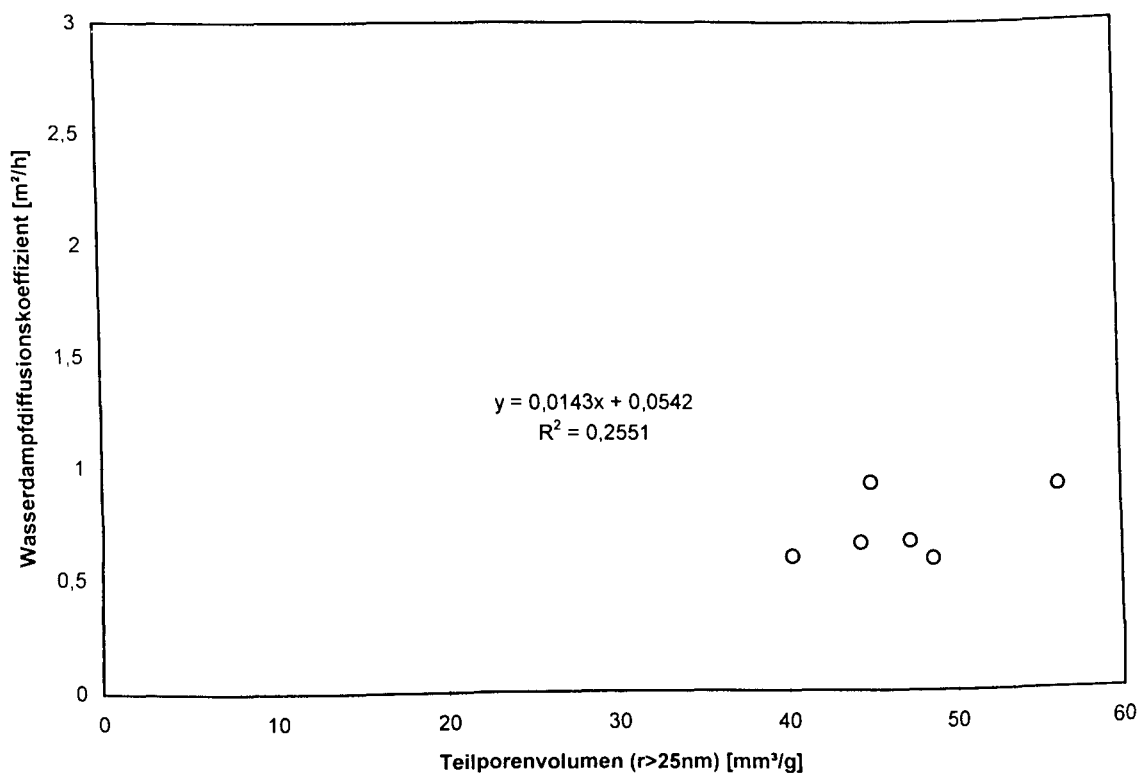
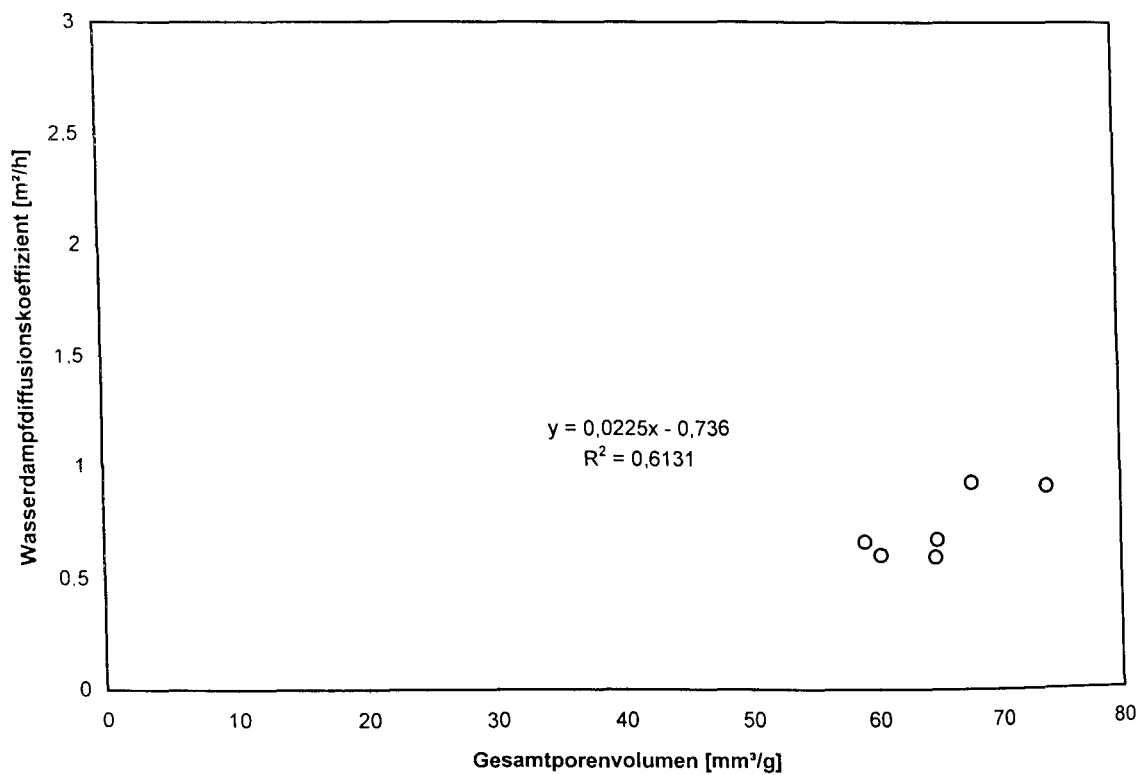


Mörtel mit LP-Bildner

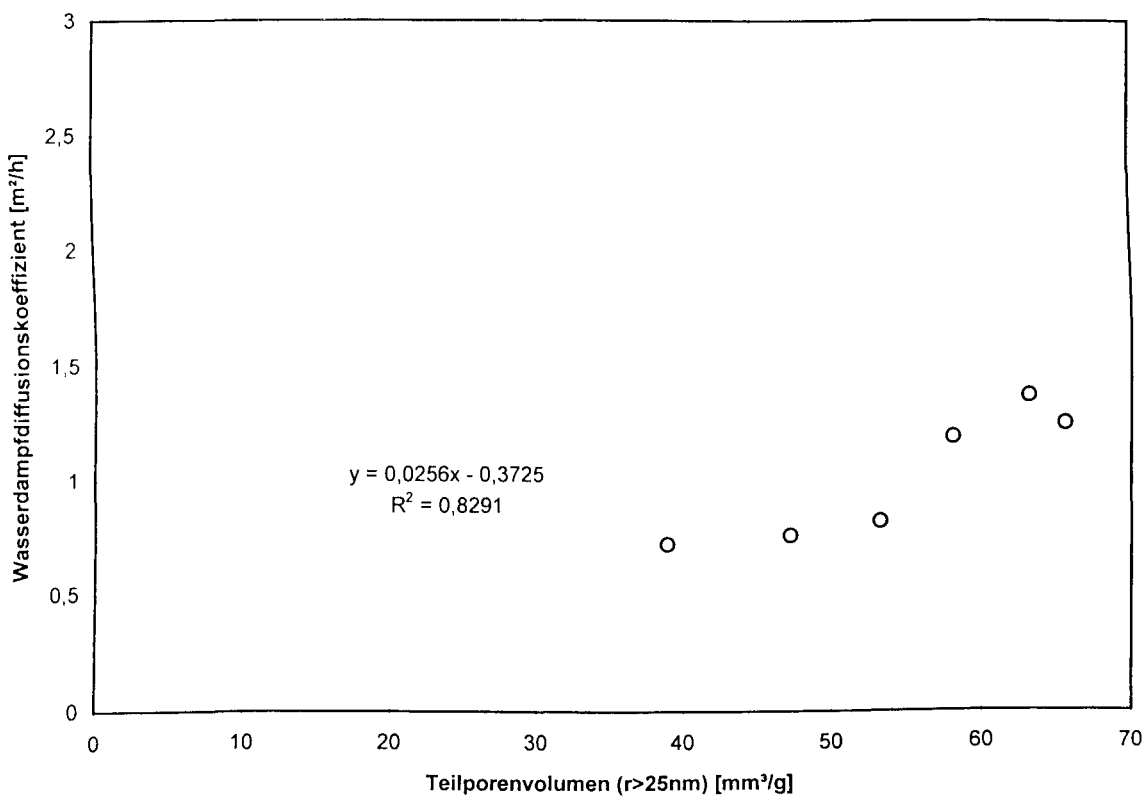
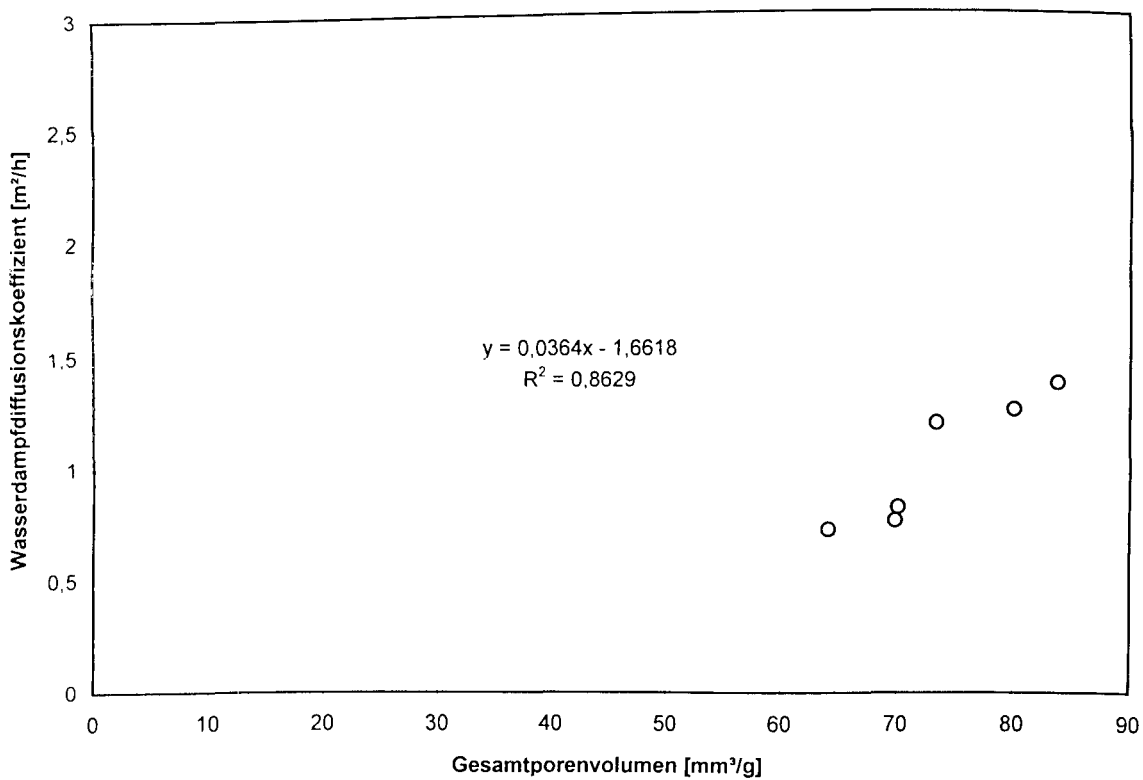




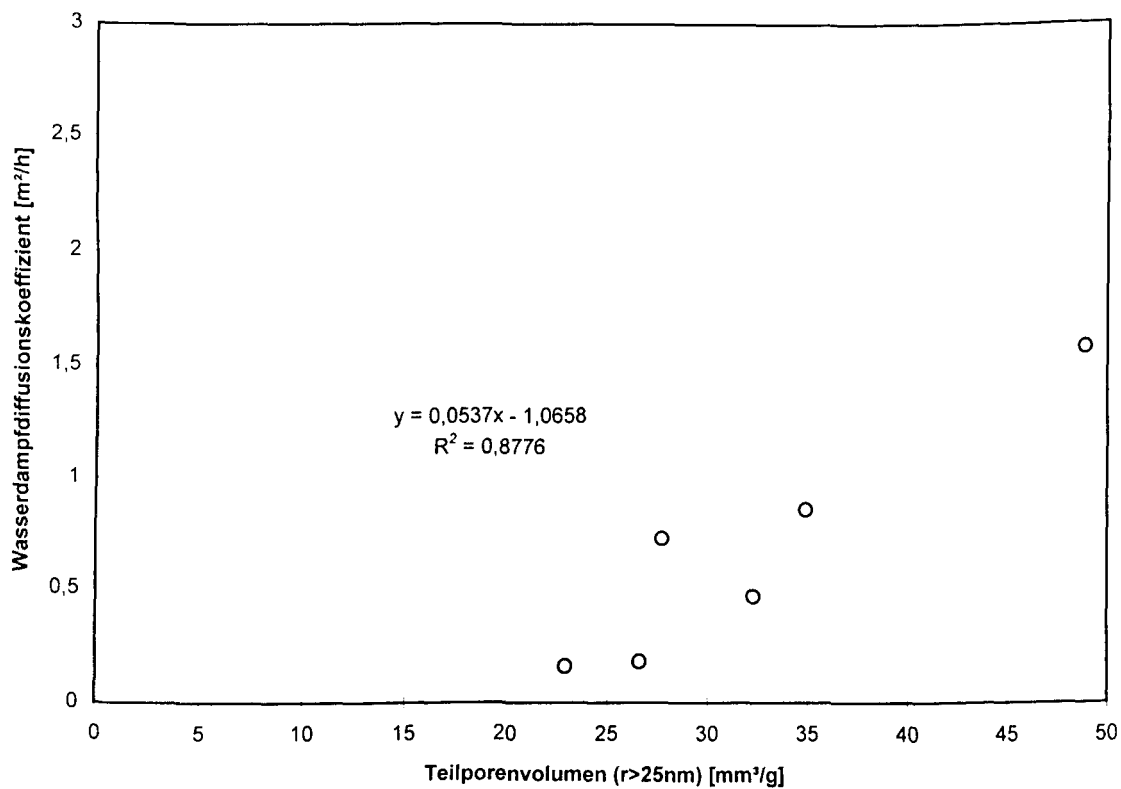
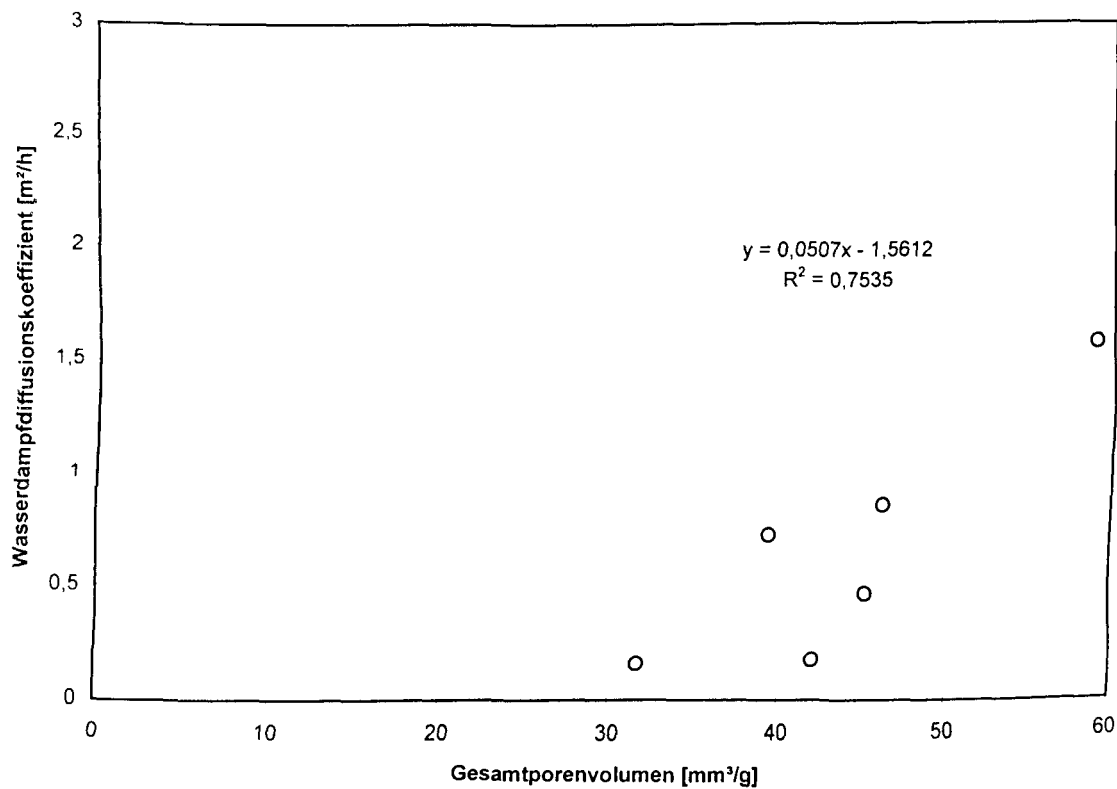
Zementsteinproben



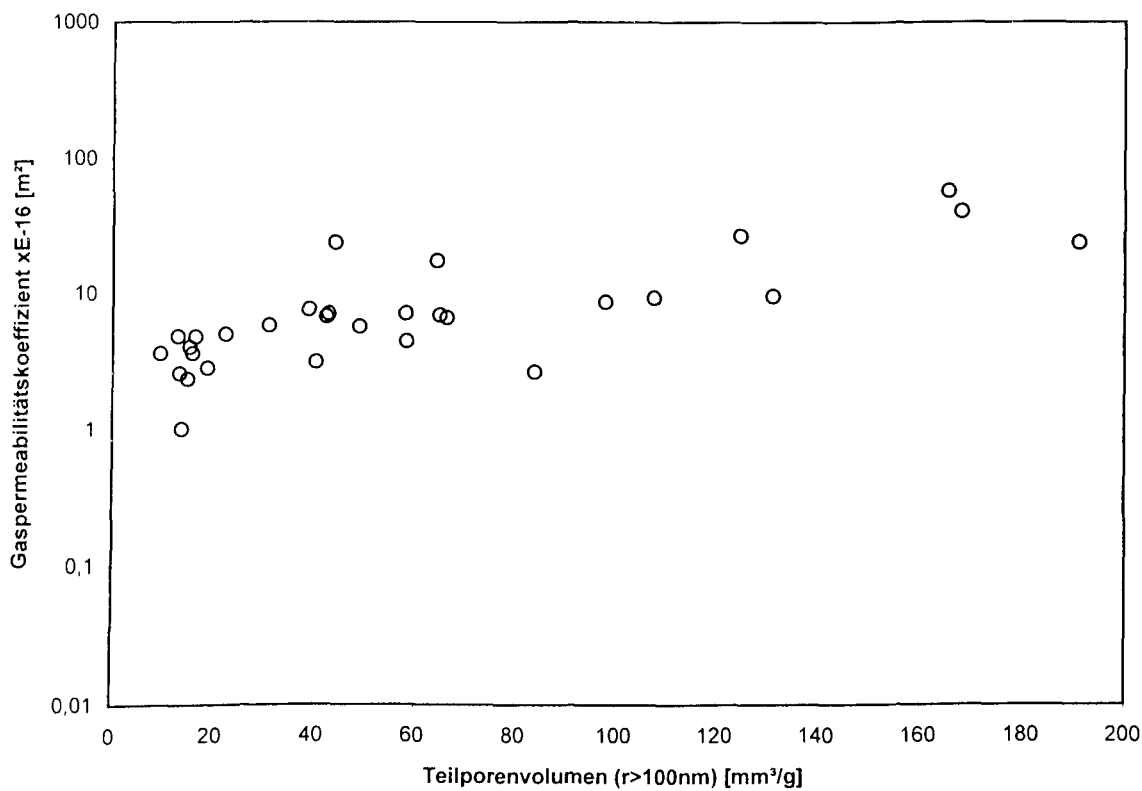
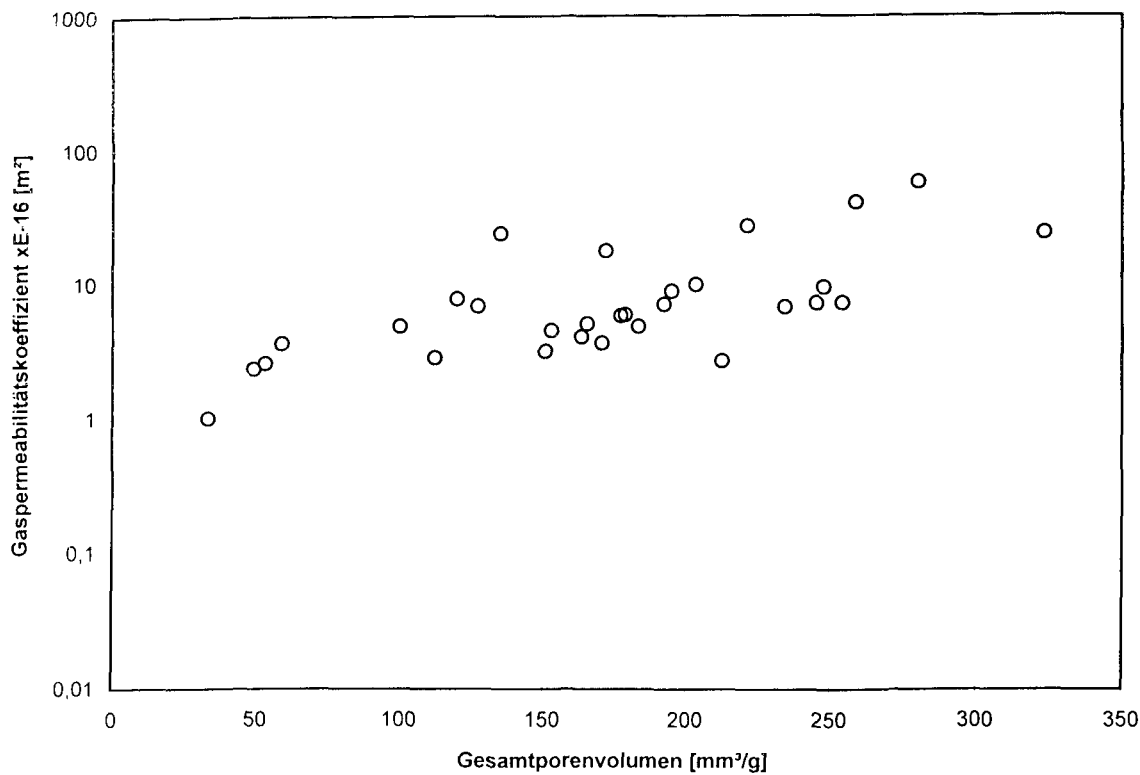
Mörtelproben



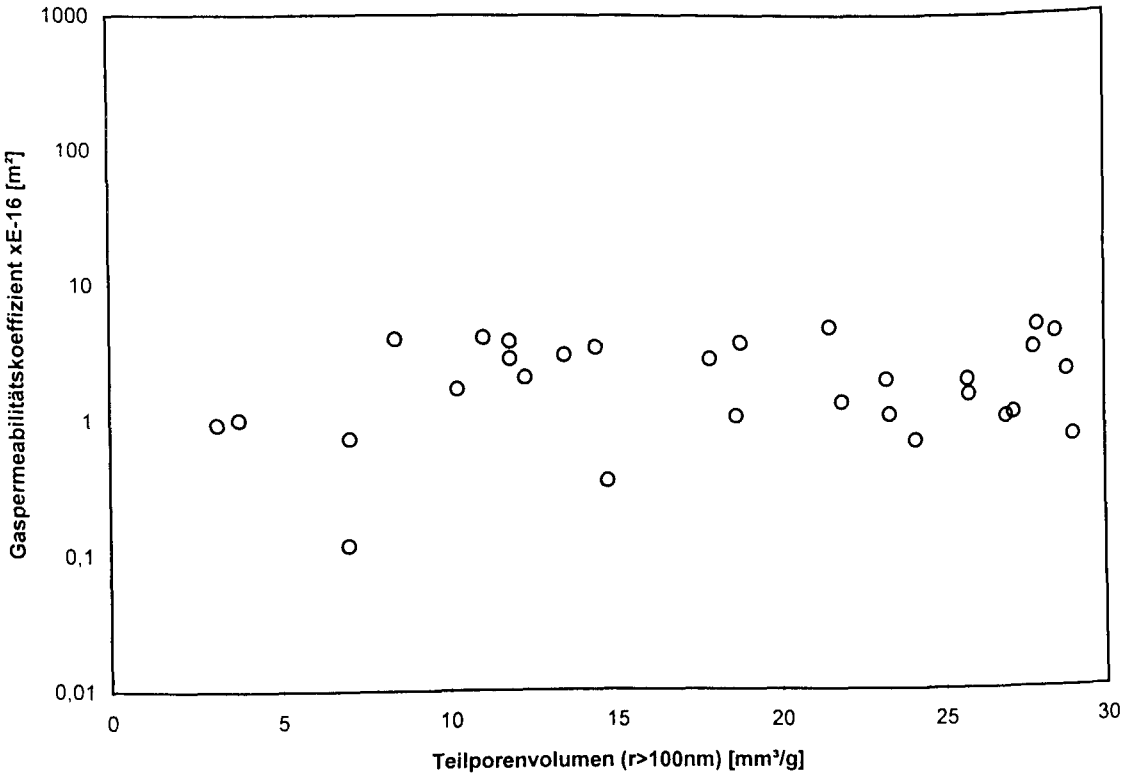
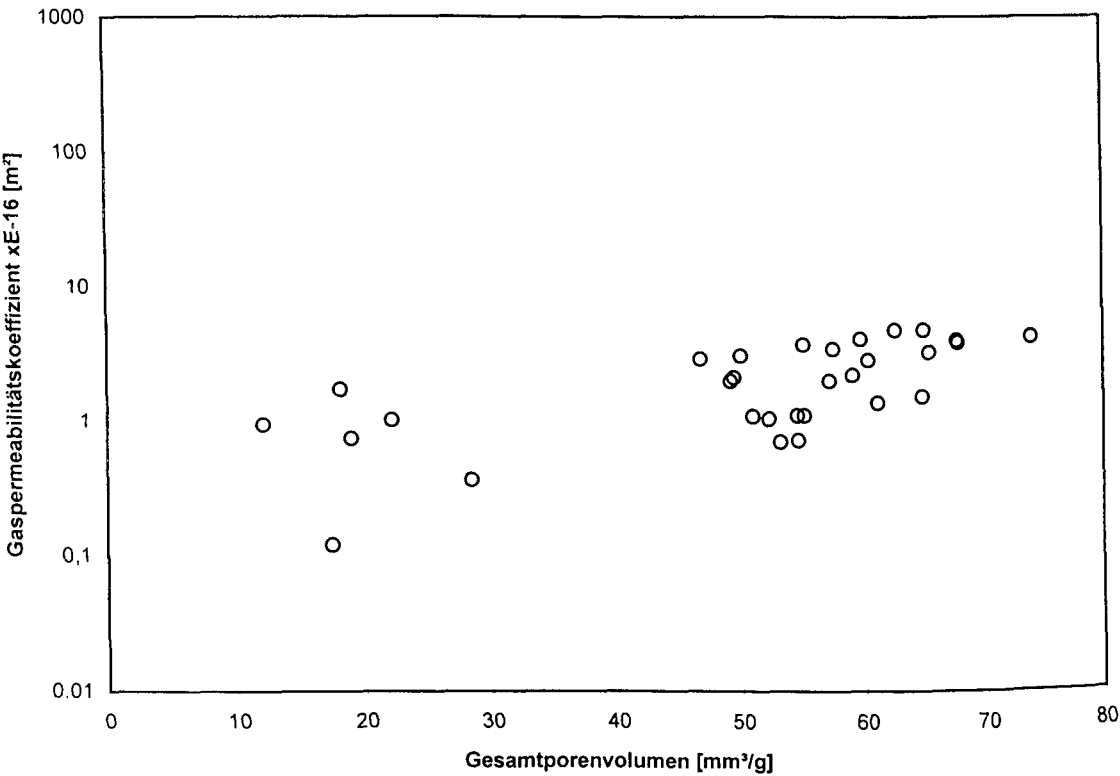
Mörtel mit LP-Bildner



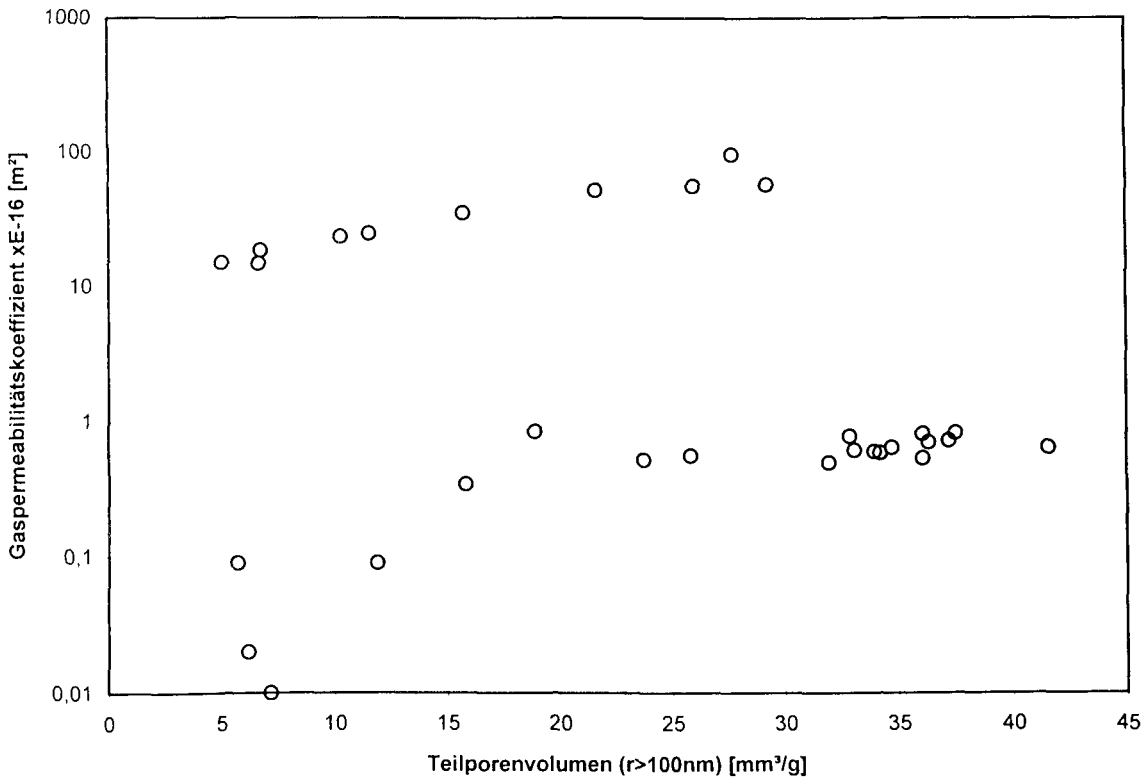
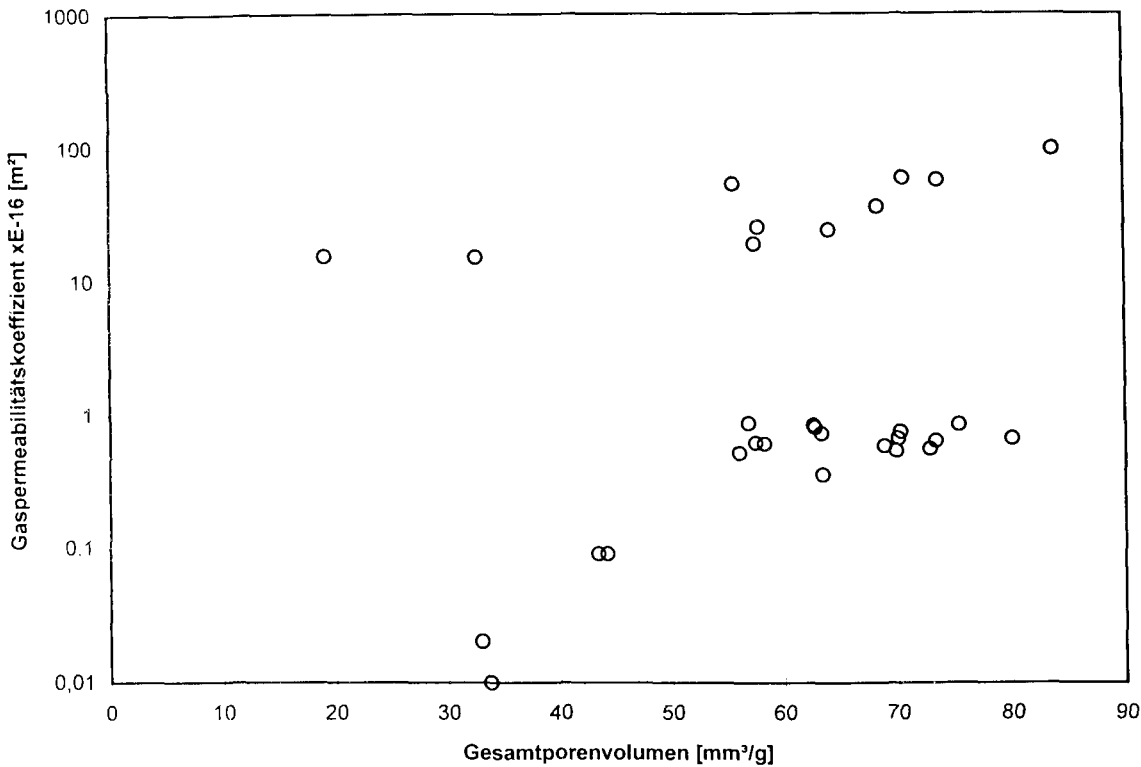
Betonproben

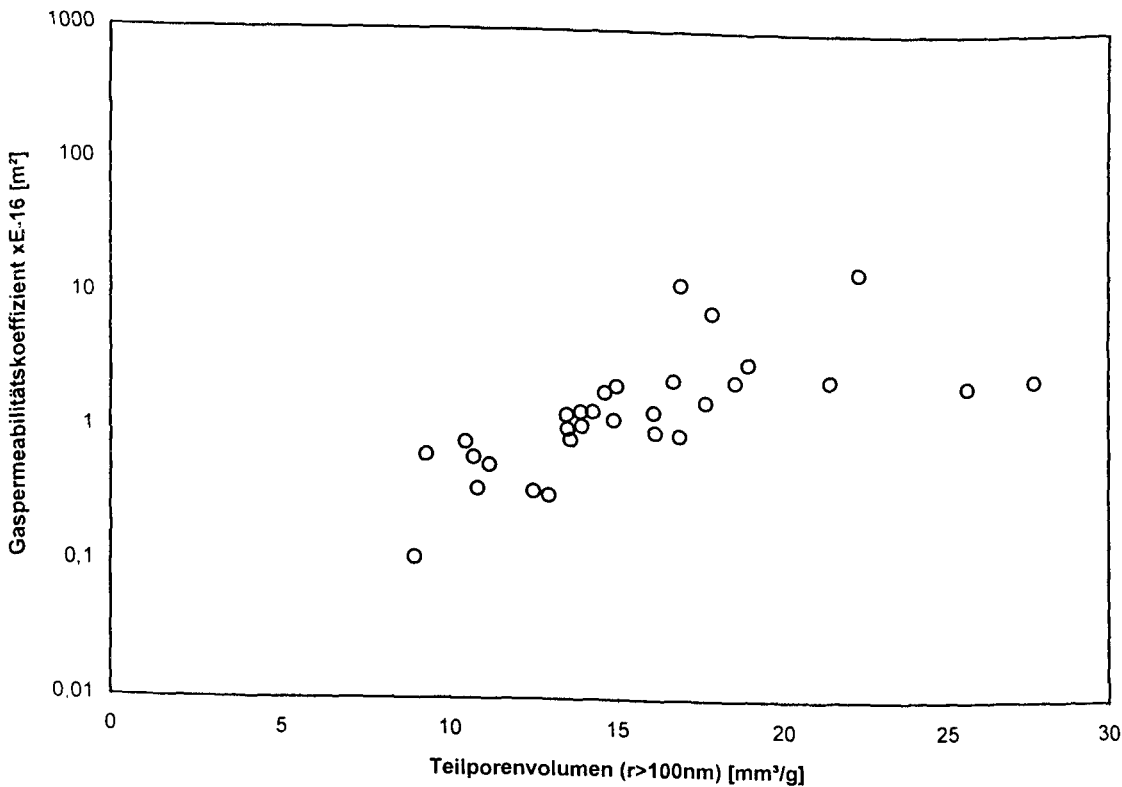
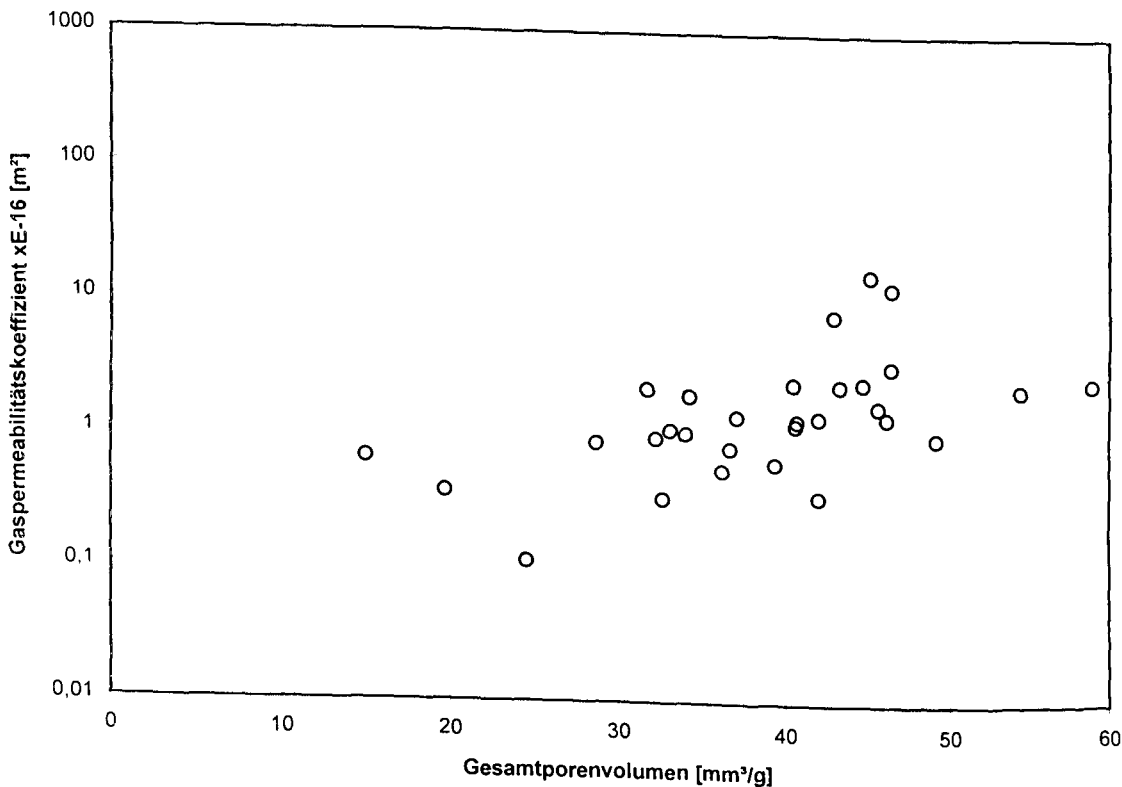


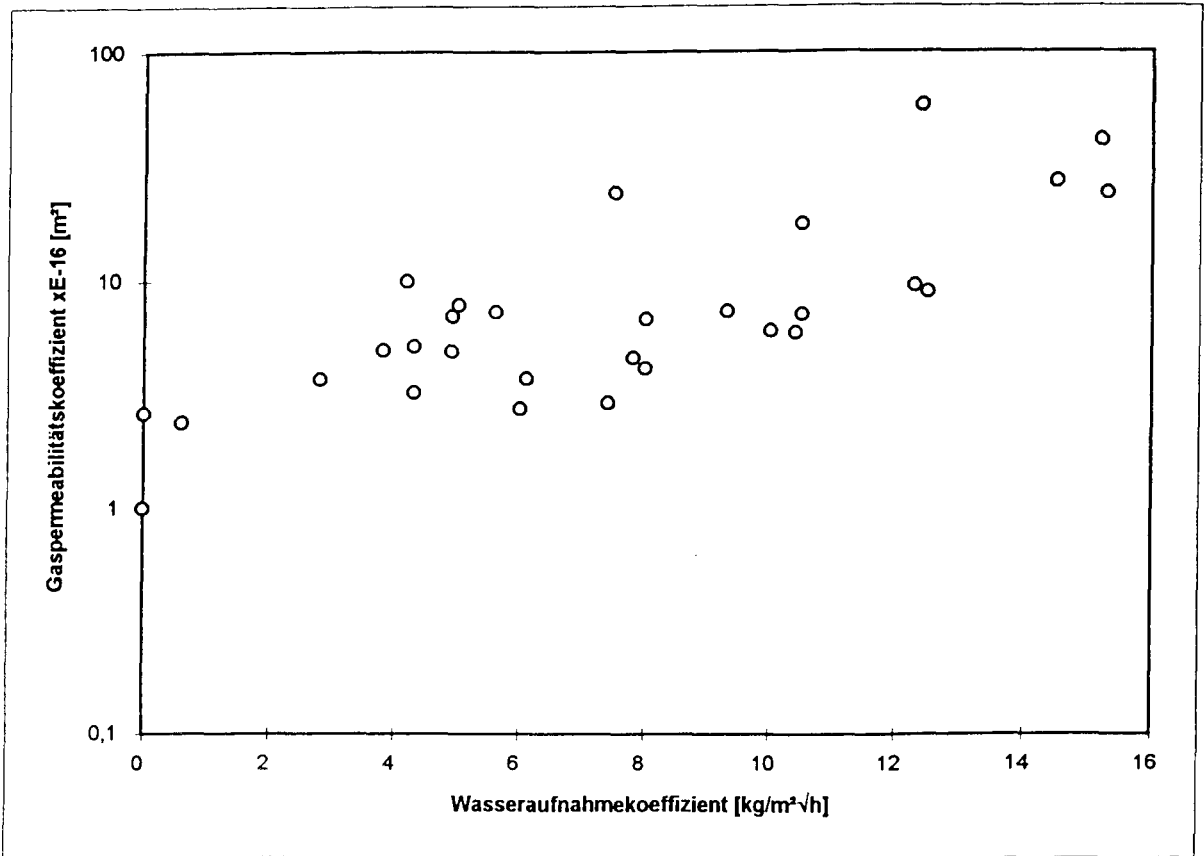
Zementsteinproben



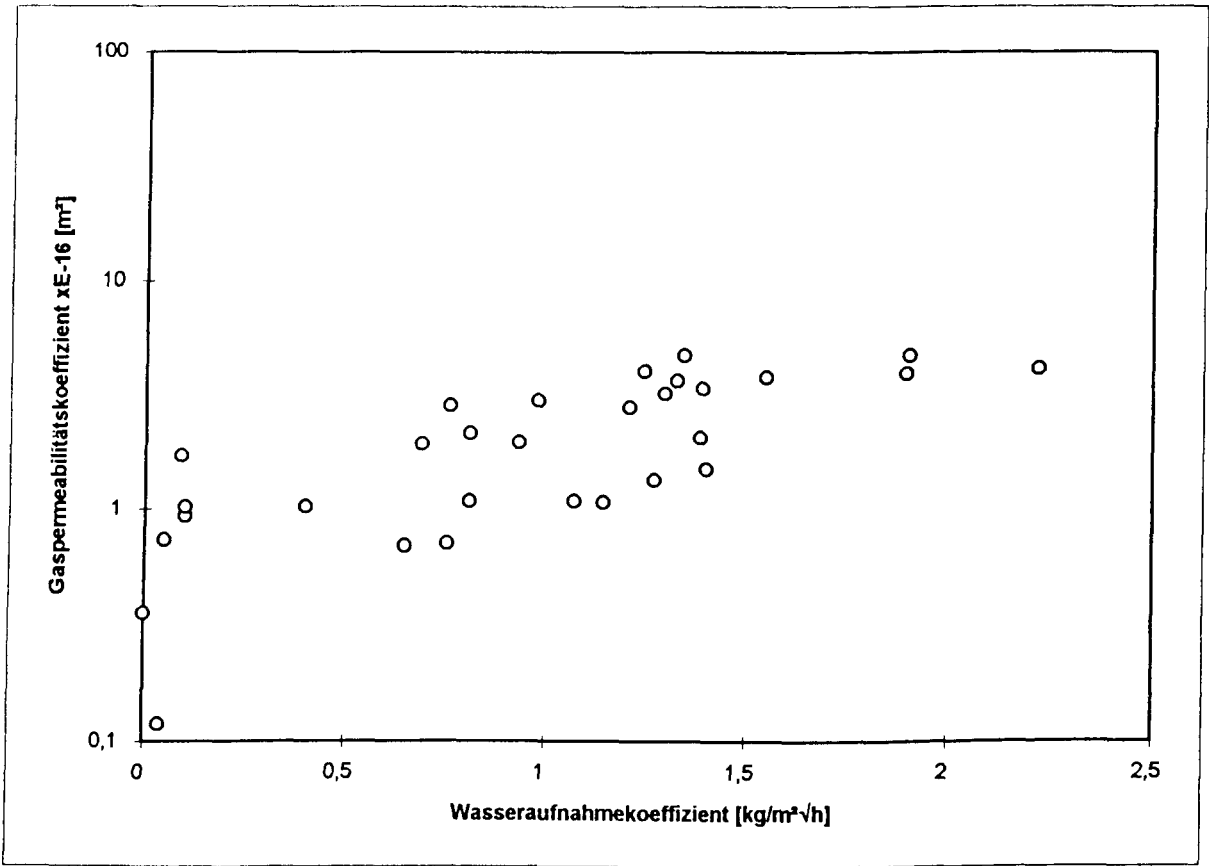
Mörtelproben



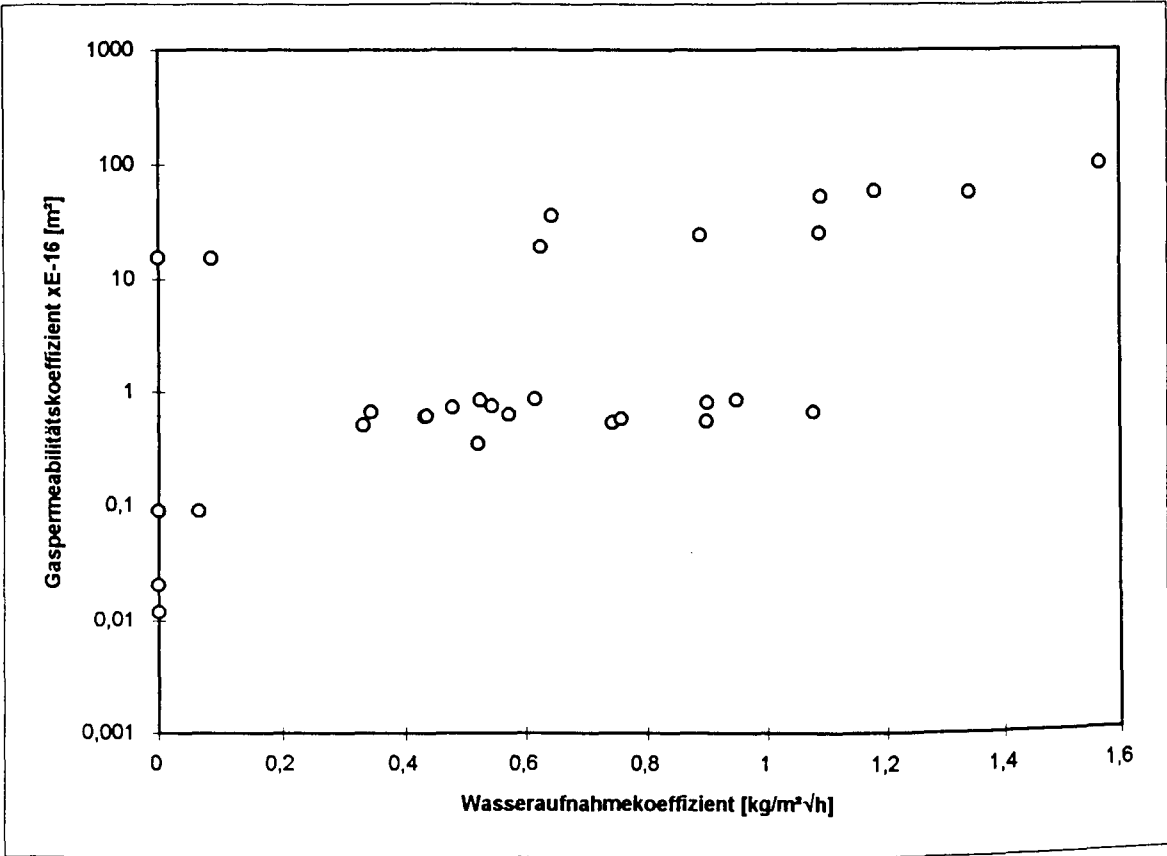




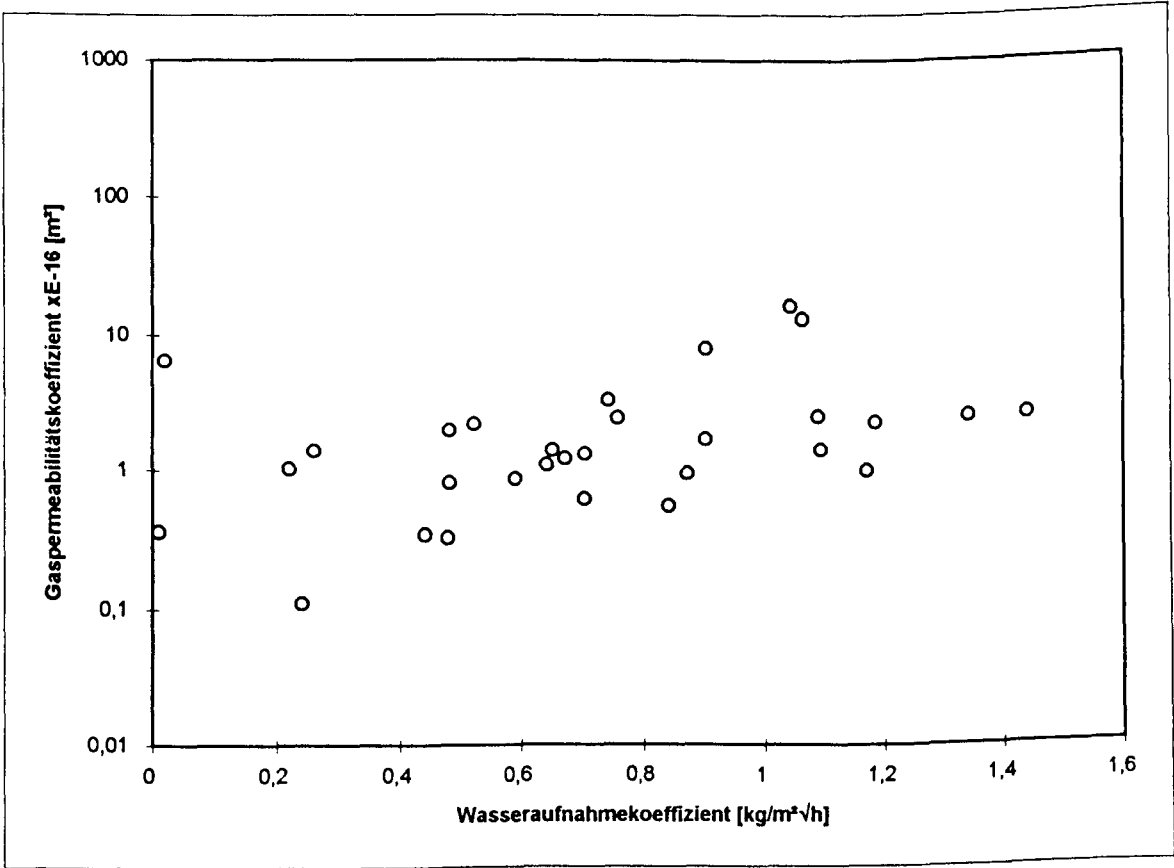
Zementsteinproben



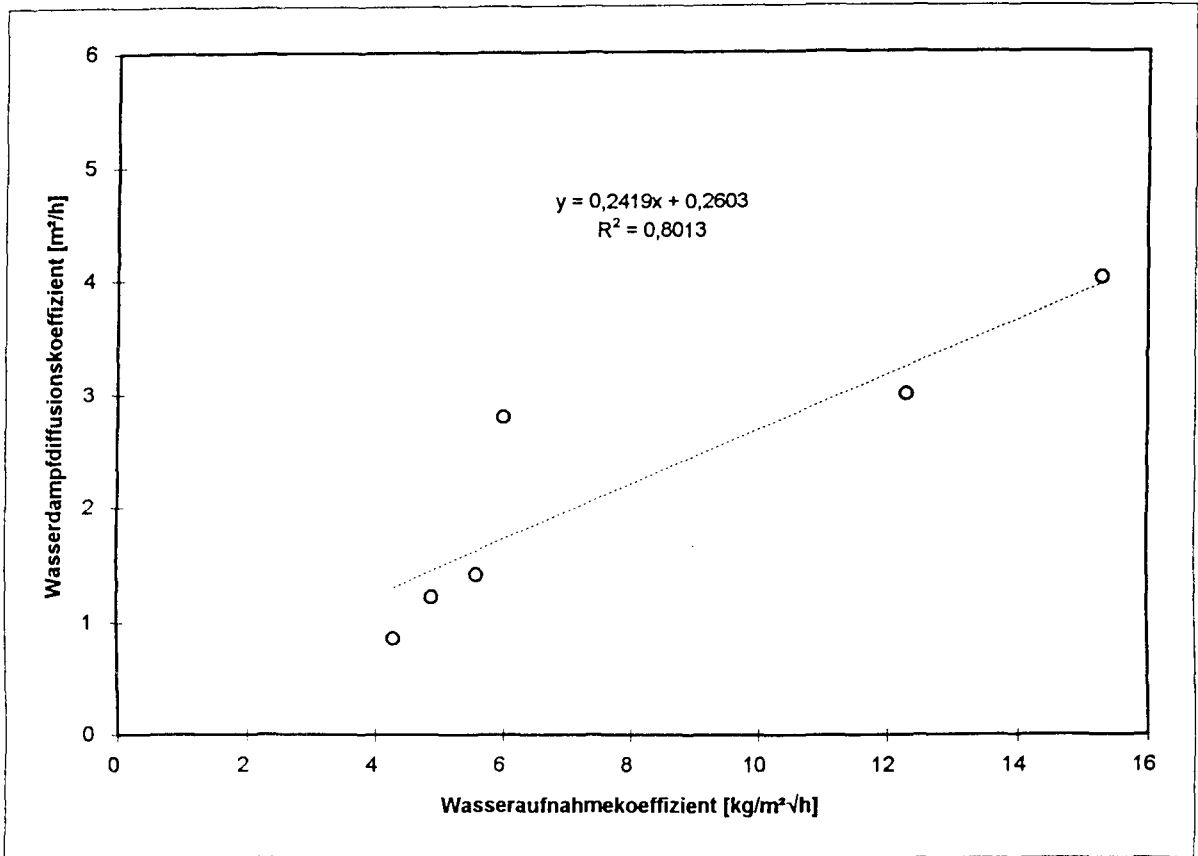
Mörtelproben



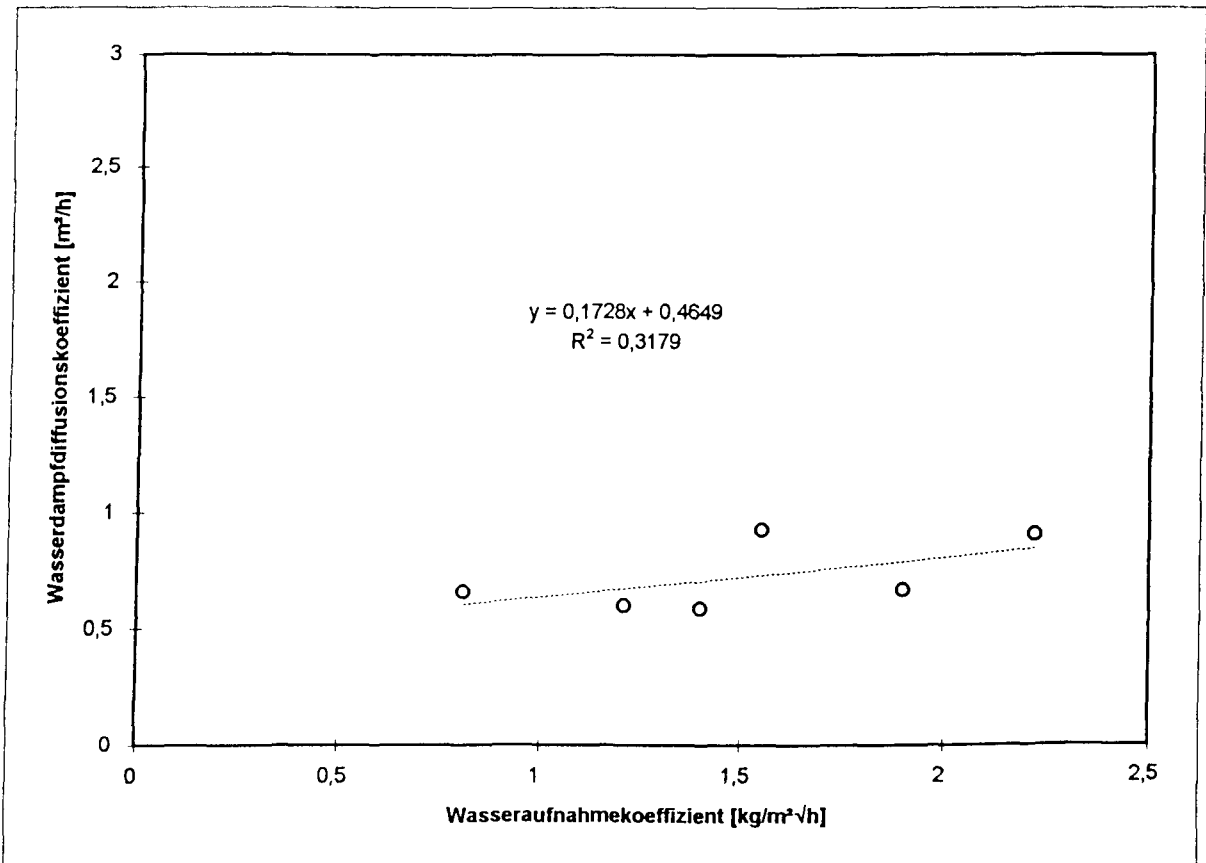
Mörtel mit LP-Bildner



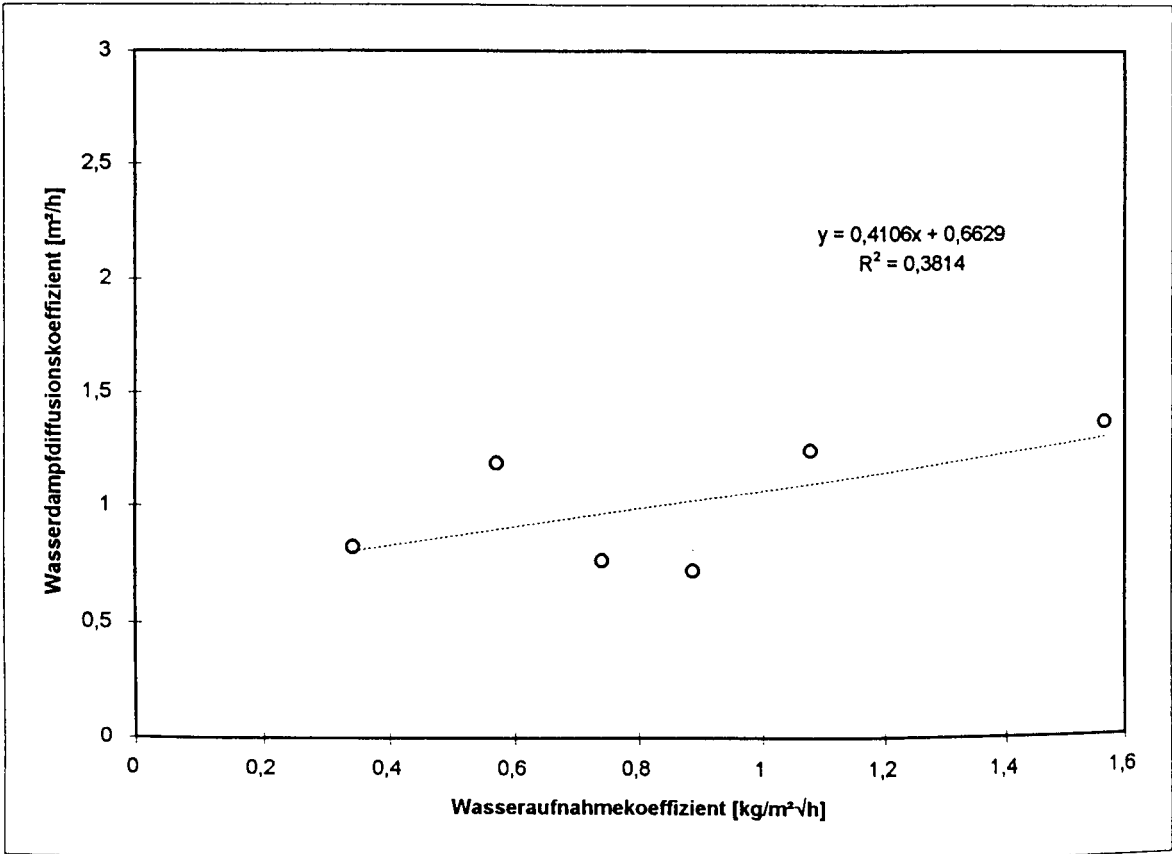
Betonproben



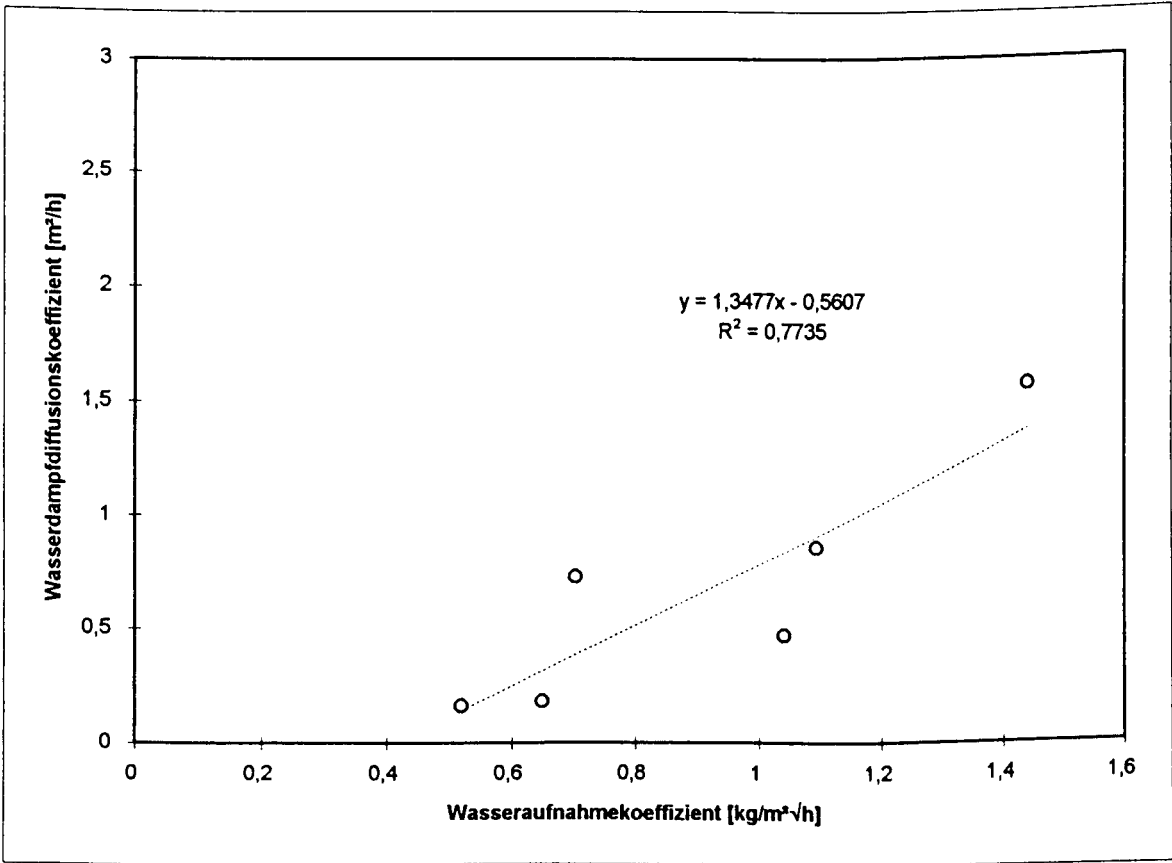
Zementsteinproben



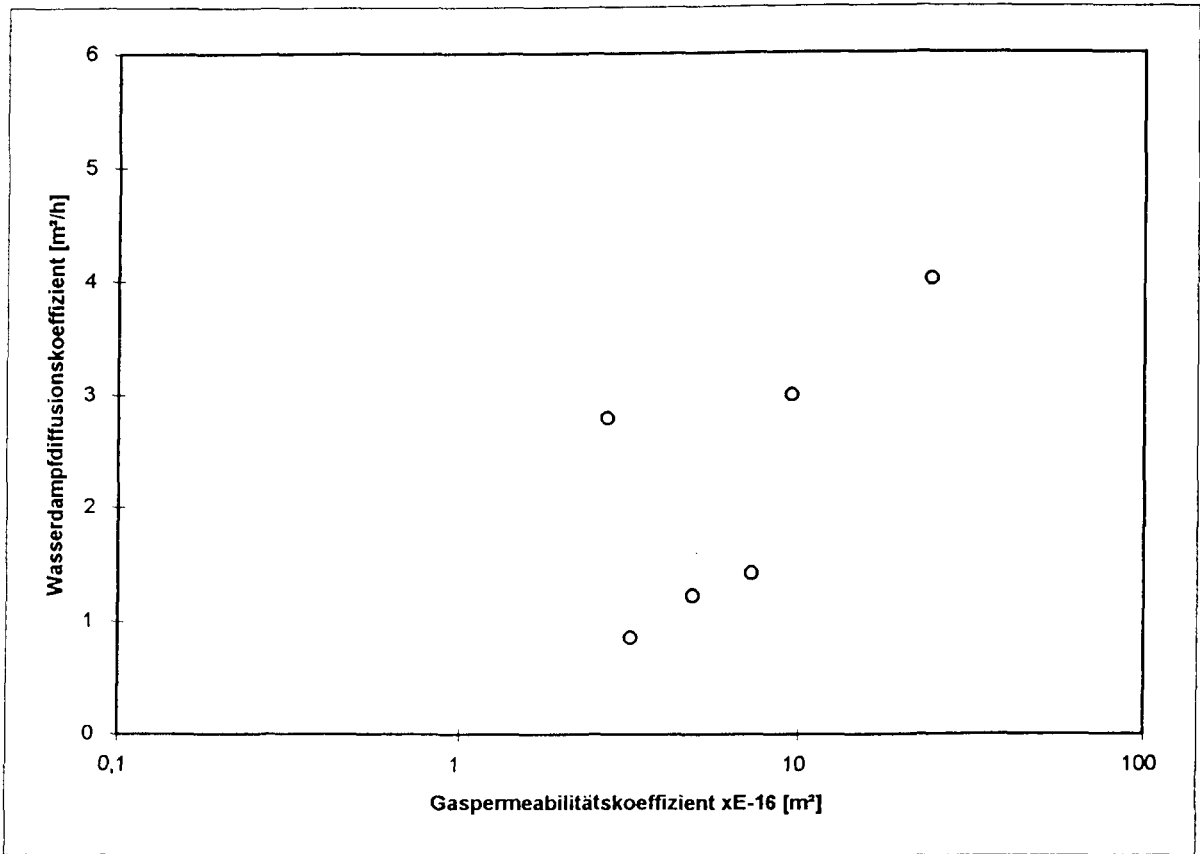
Mörtelproben



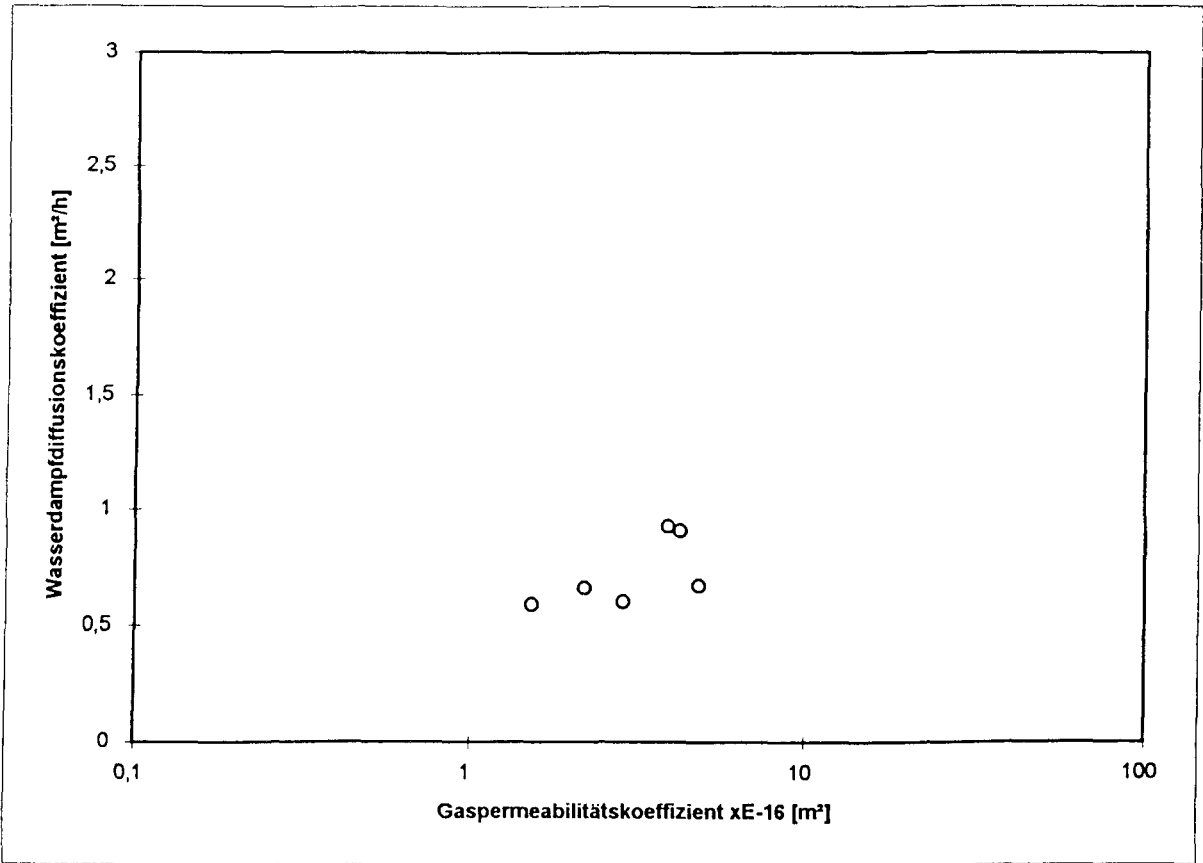
Mörtel mit LP-Bildner



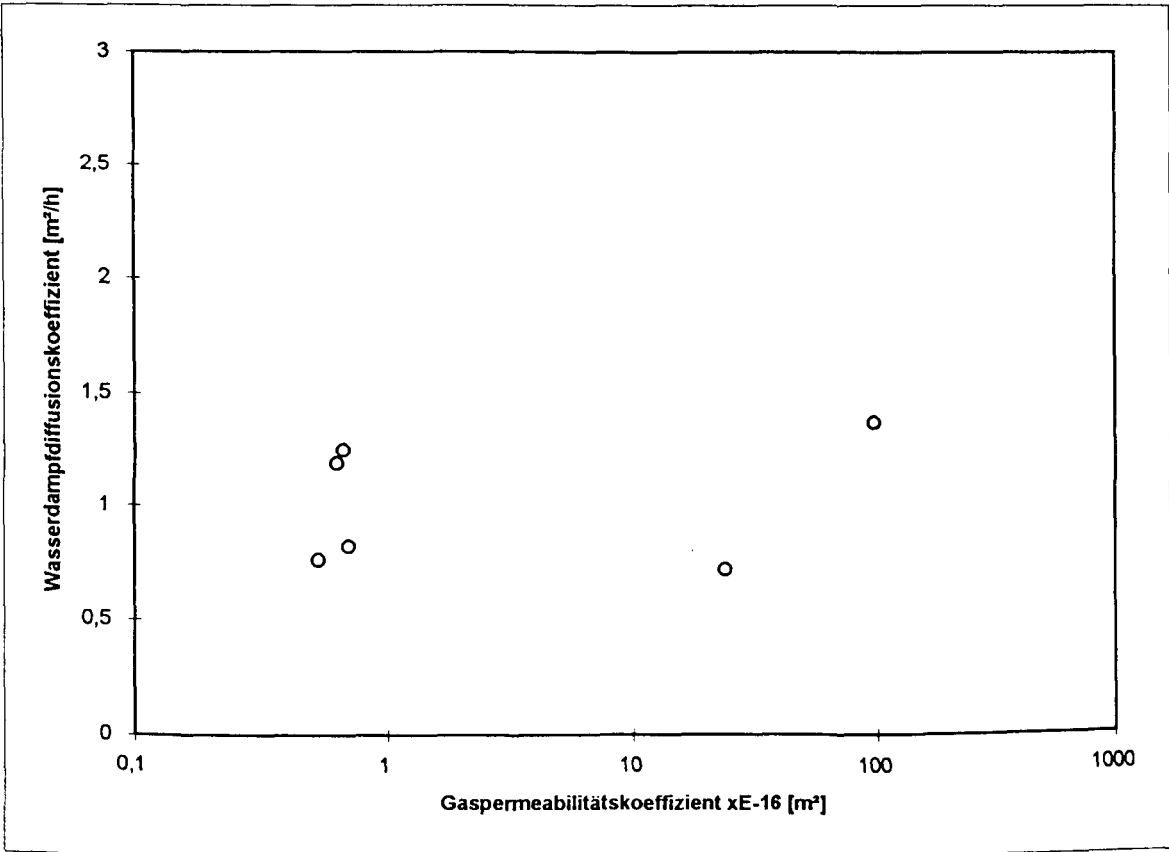
Betonproben



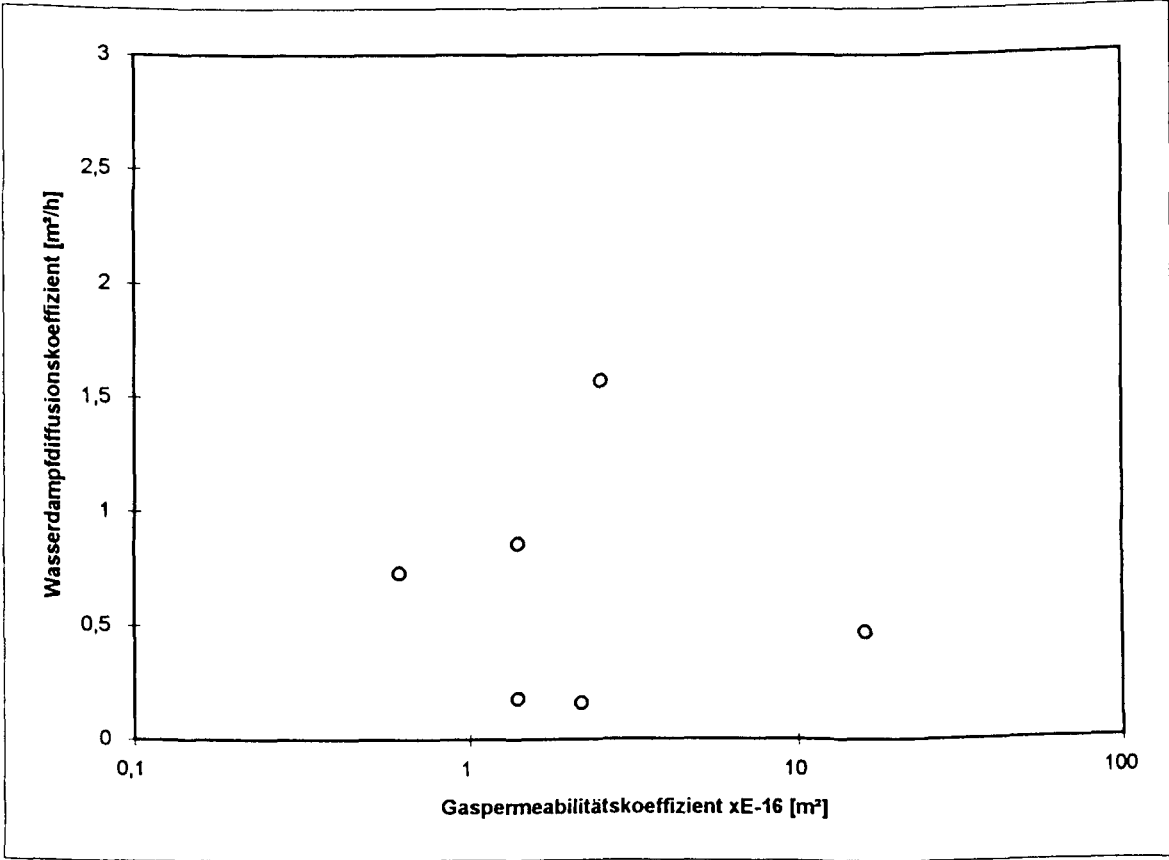
Zementsteinproben



Mörtelproben



Mörtel mit LP-Bildner



Betonproben